PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1936. Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

S. Erk u. A. Schmidt, Über die Grundlagen der Zähigkeitsmessung an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Mit Tafel III. S. 489.

K. Bennewitz u. L. Kratz, Die spezifische Wärme von Nichtelektrolyten in Lösung und der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf den Schwingungszustand ihrer Moleküle. S. 496.

P. A. Thiessen, A. Winkel u. K. Herrmann, Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum. S. 511.

W. Bothe, Einige Bemerkungen über statistische Messungen. S. 520.

K. Wagner, Masse und Energie. S. 522.

E. Rexer, Eine neue Absorptionsbande in *KBr*-Kristallen. S. 523.

Zuschriften:

H. Ludloff, Über Ultraschall-Oberflächenwellen. S. 524.

Besprechungen:

O. Brühlmann, Physik am Tor der Metaphysik. S. 525.

G. Eberhardt, A. Kohlschütter und H. Ludendorff, Handbuch der Astrophysik, Bd. VII, Ergänzungsband. S. 525.

B. Eçk, Einführung in die technische Strömungslehre. I. Bd.: Theoret. Grundlagen. S. 526.

L. Föppl und H. Neuber, Festigkeitslehre mittels Spannungsoptik. S. 526.

H. Frei, Elektroakustische Untersuchungen in Hallräumen. S. 526.

Glasstone-Hickling, Electrolytic Oxydation and Reduction. S. 527.

G. Hermann, Die naturphilosophischen Grundlagen der Quantenmechanik. S. 527.

P. Jordan, Physikalisches Denken in der neuen Zeit. S. 528.

E. Schneider, Entwicklungsgeschichte der naturwissenschaftlichen Weltanschauung. S. 528.

Nachrichten. S. 528.

ABHANDLUNGEN.

Über die Grundlagen der Zähigkeitsmessung an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Von S. Erk und A. Schmidt.

Mit Tafel III.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

1. Aufgaben der Zähigkeitsmessung an der Reichsanstalt.

Die Messung der Zähigkeit nimmt, wie ein Blick in das Schrifttum zeigt, dem Umfang nach unter allen physikalischen Messungen einen hervorragenden Platz ein. Leider läßt die Genauigkeit der Messungen häufig zu wünschen übrig und ist manchmal nicht vereinbar mit der Zahl der bei den Versuchsergebnissen mitgeteilten Dezimalstellen. Besonders trifft dies zu bei Flüssigkeiten mit hoher Zähigkeit, wo die meist geübte empirische Eichung der Zähigkeitsmesser mit Wasser nicht mehr möglich ist. In der Technik, besonders der chemischen Industrie und bei der Schmierung, handelt es sich aber meistens um Flüssigkeiten mit hoher Zähigkeit. Deshalb wurde im Jahre 1924 an der Reichsanstalt die Prüfung technischer Zähigkeitsmesser für einen weiten Zähigkeitsbereich in absolutem Maß in Angriff genommen.

Alle technischen Viskosimeter sind Relativgeräte, sie müssen also mit Flüssigkeiten von bekannter Zähigkeit geeicht werden. Da es keine chemisch einheitlichen und hinreichend genau untersuchten Flüssigkeiten von bekannter und genügend großer Zähigkeit gibt, mußte erst eine abgestufte Skale von Flüssigkeiten durch Ausmessung mit einem Absolutviskosimeter geschaffen werden. Die andere Möglichkeit, sich, von Wasser ausgehend, stufenweise eine Skale von Viskosimetern und Normalflüssigkeiten zu schaffen, wurde als zu unsicher verworfen, da selbst bei 20° die Zähigkeit des Wassers nur auf $^1/_2$ Proz. genau bekannt ist[1]). Als „Normalflüssigkeiten" bewährten sich Schmieröle, die in allen Abstufungen von 2,6 Zentipoise bis neuerdings 120 Poise (bei 20°) beschafft werden konnten, und gegenüber anderen Stoffen hoher Zähigkeit (Zuckerlösungen, Zyklohexanol, höhere Alkohole) immer noch verhältnismäßig stabile Flüssigkeiten darstellen. Man muß nämlich bei derart zähen, meistens stark assoziierten Flüssigkeiten häufig mit gewissen, meistens sehr langsam verlaufenden intermolekularen Umlagerungen rechnen, denen gegenüber gerade die Zähigkeit recht empfindlich ist. Bei gut gereinigten Mineralölen konnten wir aber bisher niemals eine Zähigkeitsänderung um mehr als 0,25 Proz. im Jahr beobachten. Rizinusöl muß wegen der Gefährdung durch Bakterienbefall besonders sorgfältig beobachtet werden.

1) C. Bingham, Journ. Rheology **1**, 433–438, 1930, und **2**, 403–423, 1931.

Die Zähigkeit unserer Normalöle maßen wir mit einem Absolutviskosimeter; so bezeichnen wir ein Gerät, aus dessen geometrischen Abmessungen man ohne Zuhilfenahme einer empirischen Größe die Zähigkeit berechnen kann. Als theoretische Grundlage dafür kommt nur das Poiseuillesche Gesetz in Frage, da nur die laminare Strömung im Rohr mit kreisförmigem Querschnitt mathematisch befriedigend erfaßt werden kann. Die bei der praktischen Anwendung dieses Gesetzes noch vorhandene empirische Hagenbachsche Korrektur konnten wir bei der ersten Ausführung des Absolutviskosimeters[1]) mit Hilfe des Ähnlichkeitsprinzips dadurch ausschalten, daß wir die Flüssigkeiten hintereinander durch verschieden lange Kapillaren gleichen Querschnitts strömen ließen.

Grundsätzlich hatte sich unser Absolutviskosimeter bewährt, doch erwuchs aus den steigenden Anforderungen der Technik die Notwendigkeit, seine Genauigkeit und seinen Meßbereich zu erhöhen. Dazu war die Auswahl und möglichst sorgfältige Ausmessung neuer Kapillaren erforderlich, worüber im folgenden berichtet wird. Zugleich brachten wir verschiedene Verbesserungen an dem Gerät an, wodurch beliebige Aus- und Vertauschbarkeit der Kapillaren, sichere Abdichtungen und einfaches Zusammensetzen ermöglicht wurde.

Die Veröffentlichung einer ausführlichen Beschreibung unserer Messungen halten wir für zweckmäßig, weil sie bis auf weiteres die Grundlagen bilden für alle an der Reichsanstalt auszuführenden Zähigkeitsmessungen und Untersuchungen von Viskosimetern, und weil sie auch einige für die Meßtechnik wertvolle Erfahrungen enthalten.

2. Beschreibung des neuen Absolutviskosimeters.

Der Konstruktion des in den Abb. 1–4 dargestellten Absolutviskosimeters liegt ein bereits von Couette[2]) angegebenes Meßverfahren zugrunde: Die Versuchsflüssigkeit wird mittels Druckluft, die durch die Röhre A eintritt, aus dem Vorratsgefäß B durch die gleich weiten, aber verschieden langen Kapillaren K_1 und K_2 gepreßt und unter dem Austrittsrohr H in einem Gefäß aufgefangen und gewogen. Die Druckgefälle Δp_1 in der Kapillare K_1 bzw. Δp_2 in der Kapillare K_2 werden als Unterschiede der Flüssigkeitssäulen h_1 und h_2 in der Röhre M_1 und M_2 bzw. h_2 und h_3 in der Röhre M_2 und M_3 mit einem Kathetometer gemessen. Wie in einer früheren Arbeit[3]) mit Hilfe des Ähnlichkeitsprinzips abgeleitet wurde, lassen sich dann die durch die Enden der Kapillaren verursachten Störungen rechnerisch ausschalten und die Zähigkeit η kann berechnet werden nach der Gleichung

$$\eta = \frac{t}{8\pi} \cdot \frac{F_1^2 \Delta p_1 - F_2^2 \Delta p_2}{V_1 l_1 - V_2 l_2}; \quad (1)$$

darin ist V das in der Zeit t unter der Wirkung eines Druckgefälles Δp durch eine Kapillare vom Querschnitt F und der Länge l strömende Flüssigkeitsvolumen. Die Zeiger 1 und 2 beziehen alle Größen auf die Kapillaren K_1 bzw. K_2.

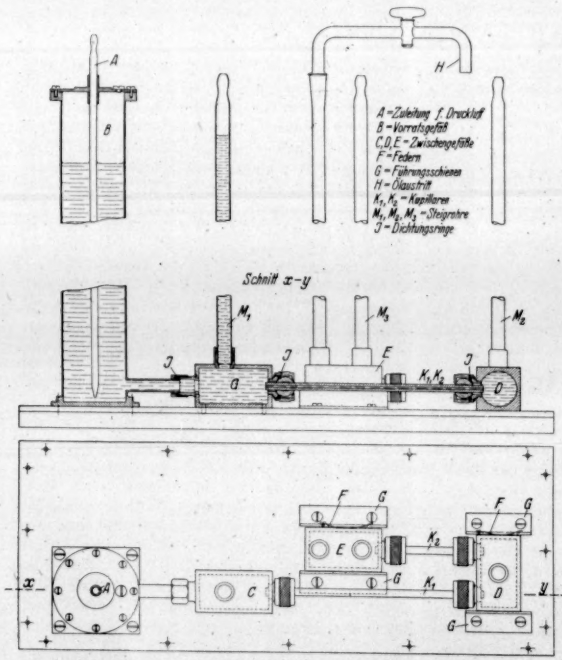


Abb. 1. Auf- und Grundriß des neuen Zähigkeitsmessers.

1) S. Erk, Forsch.-Arb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, Nr. 288, Berlin 1927.

2) M. Couette, Ann. Phys. (6) **21**, 433, 1890.

3) S. Erk, a. a. O.

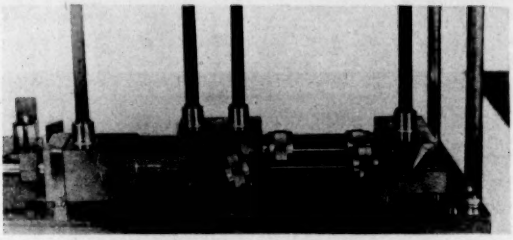


Abb. 2. Teilansicht des Absolutzähigkeitsmessers (eine Überwurfmutter ist gelöst, um zu zeigen, wie die Kapillaren in die Zwischengefäße eingesetzt werden).

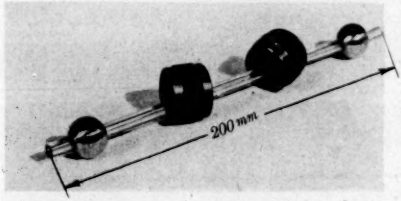


Abb. 4. 2,3 mm weite Kapillare mit aufgekitteten Kugeln und Überwurfmuttern.

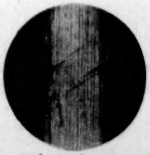
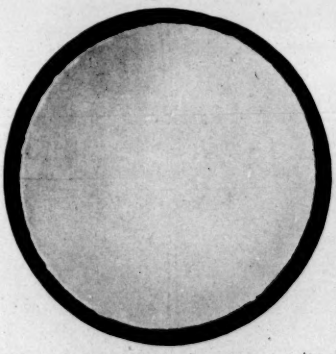


Abb. 5 und 6. Innere Oberfläche eines KPG-Rohres von 2 mm (Abb. 5) und 15,9 mm (Abb. 6) lichter Weite in 15facher Vergrößerung.

Abb. 7. Innere Oberfläche einer Glaskapillare von 4 mm lichter Weite in 15facher Vergrößerung.



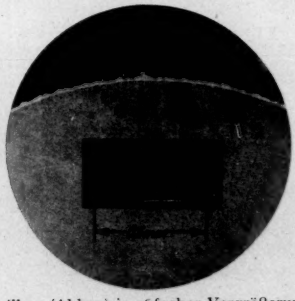


Abb. 9 und 10. Endquerschnitt einer 2,3 mm weiten Kapillare (Abb. 9) in 26facher Vergrößerung sowie Teil des Endquerschnittes einer 3 mm weiten Kapillare (Abb. 10) in 42facher Vergrößerung.

Über die Gleichhaltung des Druckes, das Temperaturbad und die Ausführung der Messungen vergleiche die erwähnte frühere Veröffentlichung. Gegenüber der dort beschriebenen Ausführung haben wir jetzt das Vorratsgefäß B und die Verbindungsgefäße C, D und E aus Messing angefertigt und die Kapillaren mit einer besonderen Metalldichtung darin eingeschraubt. Da das insgesamt verfügbare Druckgefälle $\Delta p_1 + \Delta p_2$ durch die Höhe des Temperaturbades begrenzt ist, kann der erforderliche Zähigkeitsbereich nicht mit einem Kapillardurchmesser überdeckt werden, sondern wir müssen drei Paar Kapillaren verwenden. Früher hatten wir die Kapillaren mit einem konischen Schliff in das Gerät eingesetzt. Das brachte als Nachteil mit sich, daß erstens die Kapillaren nicht austauschbar waren und folglich für jedes Kapillarenpaar ein eigenes Viskosimeter angefertigt werden mußte, und zweitens, daß die Schliffe beim Übergang auf höhere Temperaturen nicht genügend abdichteten oder sich beim Abkühlen festsetzten und ziemlich häufig Reparaturen nötig waren.

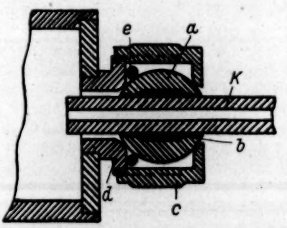


Abb. 3. Schnitt durch die Einführungsstelle einer Kapillare in das Zwischengefäß.
a = Stahlkugel, b = Kittmasse, c = Überwurfmutter, d = Ansatzstück, e = Gummiring, K = Kapillare.

Die neue Konstruktion zeigen Abb. 1 und 3 im Schnitt, Abb. 2 und 4 im Lichtbild. Etwa 20 mm vom Ende der Kapillare K (Abb. 3) ist eine ausgeglühte und dann durchbohrte und hinterdrehte Stahlkugel a mit einem Glyzerin-Bleiglättegemisch b aufgekittet. Durch die Überwurfmutter c wird die Kugel gegen den Ansatz d so gepreßt, daß die Kapillare immer noch geringe Drehungen um den Kugelsitz ausführen kann und daher keinen unzulässigen Beanspruchungen durch Wärmedehnungen u. dgl. des Apparategestells ausgesetzt wird. Die Kugelsitze dichten praktisch völlig ab; zur Sicherheit werden außen noch Gummiringe e umgelegt.

Das Gefäß C (Abb. 1) sitzt fest auf der Grundplatte; die Gefäße D und E sind zwischen den Führungsschienen G und den Federn F in der Längsrichtung verschiebbar, so daß Wärmedehnungen sich spannungsfrei ausgleichen können. Der gesamte Zähigkeitsmesser mit Temperaturbad steht auf einer kräftigen Eisenplatte mit Stellschrauben, durch die man die Kapillaren nach aufgesetzten Wasserwaagen horizontal stellen kann.

3. Auswahl der Kapillaren.

Da der Kapillardurchmesser mit der 4. Potenz in Gleichung (1) eingeht, darf er nur mit einer Unsicherheit von höchstens 0,1 Proz. behaftet sein, wenn die Unsicherheit der Zähigkeitsmessung nicht größer als 0,5 Proz. sein soll. Daraus geht schon hervor, daß auch an die Rundheit und Gleichmäßigkeit des Querschnitts sehr hohe Anforderungen gestellt werden müssen. Da gewöhnliche Rohre unseren Anforderungen nicht genügten, versuchten wir es mit den bekannten KPG-Rohren von Schott u. Gen., Jena, die im plastischen Zustand über einem sehr genau geschliffenen Dorn umgeformt werden. Diese Rohre besitzen, wie auch unsere Messungen bestätigt haben, wirklich einen außerordentlich gleichmäßigen und runden Querschnitt, aber ihre innere Oberfläche ist naturgemäß ein Abdruck des Dornes und daher nicht immer so glatt wie die eines aus der Schmelze gezogenen Rohres. Abb. 5 und 6 zeigen in etwa 15facher Vergrößerung die innere Oberfläche zweier KPG-Rohre von 2 mm und 15,9 mm lichter Weite. Die Aufnahmen wurden im auffallenden Licht an den in ein Zedernholzöl-Benzol-Gemisch getauchten Röhren gemacht; die enge Röhre war mit Quecksilber, die weite mit Luft gefüllt. Während das weitere Rohr (Fallrohr eines Höppler-Viskosimeters) eine sehr glatte Innenfläche besitzt, auf der nur ganz vereinzelt geringe Unebenheiten zu finden waren, wie sie Abb. 6 zeigt, trägt die Innenfläche des engeren Rohres zahlreiche Längsrillen und auch andere Unebenheiten; sie rühren nach Angabe der Lieferfirma davon her, daß man Dorne von nur 2 mm Durchmesser nur schwer vollkommen glätten kann, ohne die Rundheit und Gleichmäßigkeit des Querschnittes zu beeinträchtigen.

Wir waren daher genötigt, doch wieder auf gezogene Röhren zurückzugreifen. Früher hatten wir keinen besonderen Wert auf die verwendete Glassorte gelegt. Anscheinend ist es aber doch notwendig, hydrolytisch gutes Glas zu verwenden, da sonst Korrosionen auftreten können, obwohl im allgemeinen nur Mineralöle und die üblichen Lösungs- und Reinigungsmittel in die Kapillaren gelangen. Abb. 7 zeigt, wieder in 15facher Vergrößerung, an einer früher verwendeten Kapillare aus einem Glas unbekannter Herkunft, daß solche Korrosionen tatsächlich vorkommen.

Unsere Erfahrungen über die Oberfläche der KPG-Rohre hielt uns auch davon ab, durch Ausschleifen der Kapillaren eine Verbesserung des Querschnittes anzustreben, wie es Coe[1]) im Bureau of Standards durchgeführt hat.

Den Einfluß der Unrundheit und Konizität von Kapillaren hat Knibbs[2]) experimentell untersucht. Nach seinen Ergebnissen beträgt der Fehler, der durch die Elliptizität des Querschnitts verursacht wird, nicht mehr als 0,1 Promille, wenn die Halbachsen um nicht mehr als 2 Proz. verschieden sind; eine Konizität verursacht keinen größeren Fehler als 0,1 Proz., wenn der Unterschied zwischen den mittleren Durchmessern an beiden Enden der Kapillare nicht größer als 1 Proz. ist. Wie wir später sehen werden (Nr. 4), erfüllen die zuletzt von uns ausgesuchten Kapillaren die hier angegebenen Bedingungen.

4. Ausmessung der Kapillaren.

a) Kalibrieren mit Quecksilberfäden.

Konizität und Querschnittsänderungen lassen sich nur dann sicher nachweisen, wenn die Kapillaren genügend lang sind. Es wurde daher unter den von der Firma Schott u. Gen., Jena, freundlichst zur Verfügung gestellten 1,40 m langen Röhren aus Jenaer Geräteglas 20 mit etwa 2,3 mm lichter Weite das gleichmäßigste Rohr mit schwächster Krümmung und nahezu kreisförmigem Querschnitt ausgewählt und in der ganzen Länge ausgemessen. Zu dem Zweck wurde es mit Bichromat-Schwefelsäure, destilliertem und filtriertem Wasser sowie filtriertem Alkohol gereinigt und durch warme Luft, die vorher durch ein feines Jenaer Glasfilter strömte, getrocknet. Auf das Trocknen mittels eines heißen staubfreien Luftstromes ist besonders zu achten, da zurückbleibende Spuren von Wasser und Alkohol in der langen Kapillare nur schwer restlos verdampfen und später beim Kalibrieren mit Quecksilber dessen Oberflächenspannung verändern. Alsdann wurde in die so vorbehandelte 1,40 m lange Kapillare ein etwa 3 cm langer Quecksilberfaden eingesaugt, dessen Länge mit einem Komparator an 27 Stellen der Kapillare (vgl. Abb. 8) gemessen wurde. Die Temperatur des Fadens maßen wir mit einem am Ort des Fadens an die Kapillare angebundenen Thermometer. Kapillaren und Thermometer waren gegen den Beobachter durch eine Glasscheibe abgeschirmt.

Bei den 1 mm weiten Kapillaren maßen wir die Fadenlängen l zwischen den Scheiteln der Kuppen und auch die Längen l' zwischen den Ansatzstellen an der Glaswand. Daraus erhielten wir die Höhe $h = \frac{l - l'}{2}$ der Kuppen; aus dem Mittelwert von h berechneten wir das Volumen V_k der Kuppen nach der Formel für die Kugelkalotte:

$$V_k = \frac{\pi h}{2}\left(r^2 + \frac{1}{3}h^2\right), \qquad (2)$$

worin r der — zunächst auf Grund vorläufiger Messungen angenähert berechnete — Halbmesser der Kapillare ist. Die so berechneten Kuppenvolumina V' zogen wir von dem aus Gewicht und Dichte ermittelten Volumen V der Quecksilberfäden ab und berechneten aus dem Restvolumen V' und der Länge l' den Durchmesser.

Bei den 2,3 und 3 mm weiten Kapillaren hängt der Meniskus in der waagrechten Lage der Kapillare schon merklich nach unten durch. Wir maßen deshalb die Fadenlänge in senkrechter Lage der Kapillare mit einem Kathetometer. Das Meniskusvolumen berechneten wir nicht für die Kugelkalotte, sondern entnahmen es aus einer von Bein[1]) angegebenen Tabelle für den zugehörigen Rohrdurchmesser und zogen diesen Wert von dem Gesamtvolumen V ab.

Außer mit einem 3 cm langen Quecksilberfaden führten wir die gleichen Messungen auch mit einem 21 cm langen Faden durch, nachdem wir die Kapillaren in zwei 70 cm lange Stücke zerschnitten hatten. Die Ergebnisse sind in Tabelle I und Abb. 8 zusammengestellt.

Tabelle I.

Halbmesser einer Kapillare aus Jenaer Geräteglas 20 von a) 140 cm und b) 70 cm Länge.

r = Halbmesser; x = Entfernung des linken Endes des Hg-Fadens vom linken Ende der Kapillare in cm.

a) Durch Auswägen mit einem 3 cm langen Quecksilberfaden.

x cm	r mm	x cm	r mm
12,0	1,1501	75,0	1,1447
14,75	1,1511	81,0	1,1454
19,0	1,1518	85,5	1,1447
28,0	1,1555	90,0	1,1408
31,0	1,1534	94,5	1,1393
35,5	1,1538	99,5	1,1432
39,5	1,1478	103,5	1,1448
44,5	1,1454	109,0	1,1400
49,0	1,1471	112,5	1,1410
53,0	1,1508	117,5	1,1406
57,5	1,1507	121,5	1,1350
62,5	1,1529		
66,5	1,1507		
71,0	1,1477	50,5*	1,1500

* Kontrollmessung.

1) J. R. Coe, Physics **8**, 274, 1933.
2) G. H. Knibbs, Roy. Soc. of New South Wales **29**, 77, 1895, und **30**, 190, 1895.

1) Zeitschr. f. Instrumentenkde. **48**, 162, 1928.

b) Durch Auswägen mit einem 21 cm langem Quecksilberfaden.

x cm	r mm
16,5	1,1490
24,0	1,1500
34,5	1,1460
43,5	1,1447
46,5	1,1447
43,5*)	1,1448

*) Kontrollmessung.

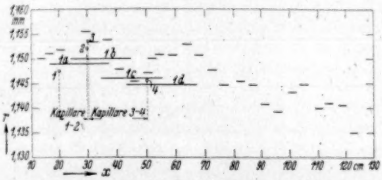


Abb. 8. Ausmessung des Querschnittes einer 70 cm langen Kapillare aus Jenaer Glas 20III mit einem 3 cm und 21 cm langen Quecksilberfaden. ○ = mittlerer Halbmesser der Endquerschnitte nach mikroskopischer Ausmessung.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die Kapillare konisch verläuft und außerdem nahezu regelmäßige Einschnürungen aufweist, die wahrscheinlich auf die Art des Ziehens zurückzuführen sind. Diese Erscheinung wurde überdies schon früher von dem einen von uns[1]) an sehr engen Kapillaren beobachtet.

Vergleicht man die entsprechenden Werte von r, die mittels zweier verschieden langer Quecksilberfäden gefunden wurden, so ergibt sich ein Unterschied von höchstens 2 Promille, der im wesentlichen durch die Unsicherheit in der Befechnung des Meniskusvolumens bedingt ist.

Das von $x = 20$ bis $x = 50$ cm reichende Stück der Kapillare wurde nunmehr in ein 20 cm langes und in ein 10 cm langes Stück zerschnitten und die Endquerschnitte mit fortlaufenden Nummern von 1 bis 4 versehen (vgl. Abb. 8). Beide Kapillaren 1–2 und 3–4 bilden einen Kapillarsatz. Die Einschnürung an der Stelle 2–3 wurde durch Herausschneiden eines etwa 0,3 cm langen Stückes nach Möglichkeit beseitigt.

Da die größte Unsicherheit bei der Ausmessung der Kapillaren mit Quecksilberfäden auf die Berechnung des Kuppenvolumens entfällt, legten wir der endgültigen Bestimmung der Durchmesser die Messungen mit den langen Fäden zugrunde. Wir verfuhren dabei so, daß wir den berechneten Halbmesser r_i des Quecksilberfadens multiplizierten mit der Länge l_i in Zentimetern, die auf das betreffende Kapillarstück entfiel und dann r_m berechneten nach der Gleichung:

$$r_m = \frac{\Sigma r_i l_i}{\Sigma l_i} \qquad (3)$$

Tabelle II zeigt als Beispiel nach dieser Weise die Berechnung von r_m für die Kapillaren 1–2 und 3–4.

Tabelle II.

Nummer des Quecksilberfadens*)	Länge l_i des auf die Kapillare entfallenden Fadenstückes in cm*)	Mittlerer Radius r_i des Fadens nach Tabelle 1b in mm	$l_i \cdot r_i$
	a) Kapillare 1–2		
1a	10,0	1,1490	11,4900
1b	5,8	1,1500	6,6700
	15,8		18,1600
	b) Kapillare 3–4		
1a	7,5	1,1490	8,6175
1b	15,0	1,1500	17,2500
1c	15,5	1,1460	17,7630
1d	6,5	1,1447	7,4495
	44,5		51,0710

*) Siehe auch Abb. 8.

Aus Tabelle II folgt für die Kapillare 1–2

$$r_m = \frac{18{,}1600}{15{,}8} = 1{,}1494 \text{ mm}$$

und für die Kapillare 3–4

$$r_m = \frac{51{,}0710}{44{,}5} = 1{,}1477 \text{ mm}$$

b) Ausmessung der Endquerschnitte.

Um die geometrische Form der Endquerschnitte der einzelnen Röhrenstücke zu bestimmen, wurden die Kapillaren nach einem besonderen Verfahren[1]) senkrecht zur Achse abgeschliffen und poliert. Die Durchmesser der Endquerschnitte wurden mit einem Zeißschen Objektmikrometer mit Drehtisch in sechs sich unter 30° schneidenden Richtungen ausgemessen. Die Unsicherheit der Einzelmessung (Fehler der Meßspindel) ist dabei etwa mit 2 μ anzusetzen, während die Unsicherheit der auf diese Weise gefundenen Durchmesser allerdings größer ist. Sie hängt einerseits von den Beleuchtungsverhältnissen und andererseits von der Kantenschärfe bzw. von der subjektiven Auffassung der Kante seitens des Beobachters ab. Abb. 9 und 10 zeigen den Endquerschnitt einer 2,3 mm weiten Kapillare in 26facher Vergrößerung sowie einen Teil des Querschnitts einer 3 mm weiten Kapillare in 42facher Vergrößerung. Die gut erkennbaren Einsprünge lassen sich trotz größter

1) A. Schmidt, Viskosität von Quecksilber unter hohen Drucken, Diss. Leipzig 1933.

1) Durch die Firma R. Fueß, Berlin-Steglitz.

Sorgfalt beim Abschleifen und Reinigen noch nicht vermeiden. Die dadurch verursachte Unschärfe der Kante beträgt im Mittel etwa 3 μ.

Tabelle III enthält als Beispiel die Durchmesser des Endquerschnittes Nr. 1 der 2,3 mm weiten Kapillare, während in Tabelle IV unter Verzicht auf die Wiedergabe der zahlreichen Messungen lediglich die größten und kleinsten gefundenen Durchmesser der Querschnitte 1–4, sowie deren Mittelwerte angegeben sind. Außerdem sind die mittleren Durchmesser der Endquerschnitte unter Hinzufügung der Nummern in Abb. 8 eingetragen.

Tabelle III.

2,3 mm weite Kapillare; Querschnitt Nr. 1.

Lage des Durchmessers zur Anfangsstellung in Winkelgraden	Durchmesser in mm
0	2,296
30	2,268
60	2,272
90	2,290
120	2,320
150	2,321
180 = 0	2,294
Mittelwert	2,295

Tabelle IV.

2,3 mm weite Kapillaren.

Nummer des Querschnittes	Größter Durchmesser in mm	Kleinster Durchmesser in mm	Mittelwert in mm	Abweichung vom Mittel in Proz.
1	2,321	2,268	2,295	+1,1 −1,1
2	2,332	2,275	2,304	+1,2 −1,2
3	2,336	2,278	2,307	+1,2 −1,2
4	2,309	2,269	2,291	+0,9 −1,0

Als Mittel aus 1 und 2 ist somit für die Kapillare 1–2:

$$r_m = 1{,}150 \text{ mm}$$

und für die Kapillare 3–4 als Mittel aus 3 und 4:

$$r_m = 1{,}149 \text{ mm}.$$

Wie Tabelle III und IV sowie Abb. 11 zeigen, ist die Abweichung der Querschnittsform vom Kreis so gering, daß wir mit einem mittleren Durchmesser rechnen dürfen. Die genaue Querschnittsform ist keine Ellipse, sondern ein an einer Stelle etwas ausgebauchter Kreis.

Die unmittelbare Ausmessung der Endquerschnitte bestätigt, wie die Eintragung in Abb. 8 zeigt, die durch Auswägen mit Quecksilber festgestellten Einschnürungen.

c) Zusammenstellung und Beurteilung der Ergebnisse.

Der besseren Übersicht wegen sind die nach den oben beschriebenen Verfahren gefundenen mittleren Halbmesser des Kapillarsatzes I (1 mm lichte Weite) und die auf die gleiche Weise erlangten Ergebnisse für 2 Kapillarsätze II und III mit 2,3 bzw. 3 mm lichter Weite in Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V.

Kapillarsatz Nr.	Länge der Kapillare mm	Mittlerer Radius bestimmt aus *Hg*-Fäden mm	Mittlerer Radius bestimmt aus den Endquerschnitten mm
I	199,996 ± 0,01	$0{,}497_6$	$0{,}497_3$
	100,013 ± 0,01	$0{,}502_2$	$0{,}501_7$
II	200,530 ± 0,01	$1{,}147_7$	$1{,}149_6$
	100,059 ± 0,01	$1{,}149_2$	$1{,}150_9$
III	200,172 ± 0,01	$1{,}490_8$*)	$1{,}489_6$
	100,040 ± 0,01	$1{,}494_2$*)	$1{,}496_9$

*) Fadenlänge mit Kathetometer gemessen.

Die optische Ausmessung der Endquerschnitte wurde nur herangezogen, um einen Aufschluß über die geometrische Form der Mündungen zu erhalten und den konischen Verlauf der Kapillaren zu bestätigen. Die zahlenmäßige Genauigkeit der optischen Querschnittsmessung ist aber wesentlich niedriger zu bewerten als die Ausmessung mit Quecksilberfäden. Die Gründe hierfür liegen erstens in der Unregelmäßigkeit des Mündungsquerschnitts und zweitens in der wegen kleiner Einsprünge und auftretender Spiegelungen (siehe die hellen Punkte an der Mündungskante in Abb. 9) nicht immer einwandfrei beobachtbaren Mündungskante. Mit

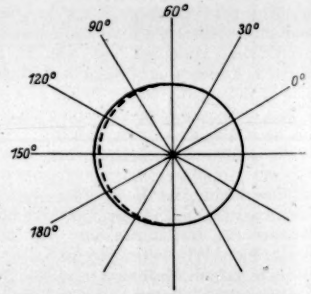


Abb. 11. Wirkliche und ideale Form des Endquerschnittes einer 2,3 mm weiten Kapillare.
– – – = idealer Kreisumfang.
——— = wirklicher Kreisumfang.

Sicherheit kann jedoch festgestellt werden, daß die Abweichung vom mittleren Radius nicht wesentlich größer als ± 1 Proz. ist, d. h. der Einfluß der Unrundheit auf die Zähigkeitsergebnisse liegt innerhalb der zulässigen Grenze.

Der Unterschied zwischen den mittleren Radien der Endquerschnitte einer Kapillare betrug etwa 0,5 bzw. 0,7 Proz. bei den 1 mm weiten und etwa 0,4 Proz. bei den 2,3 bzw. 3 mm weiten Kapillaren. Obwohl der hierdurch bedingte Fehler nach Knibbs[1]) zu vernachlässigen ist, soll demnächst mit den vorhandenen Kapillarsätzen, die wegen der Austauschbarkeit der einzelnen Kapillaren hierfür besonders geeignet sind, der Einfluß der Konizität nochmals untersucht werden.

Inwieweit die innerhalb der Kapillaren festgestellten Verengungen die Poiseuillesche Strömung beeinflussen, ist vorläufig nicht zu übersehen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ist jedenfalls dafür Sorge getragen, die Verengungen bei der Auswahl der Kapillaren nach Möglichkeit zu umgehen.

Entsprechend der Genauigkeit des zur Verfügung stehenden Komparators bzw. Kathetometers beträgt die Genauigkeit der in Spalte 3 (Tabelle V) angegebenen Werte für den mittleren Radius, die den derzeitigen Absolutmessungen zugrunde gelegt worden sind, ± 0,5 μ für die Kapillaren mit 1 mm und ± 1 μ für diejenigen mit 2,3 bzw. 3 mm lichter Weite. Eine größere Genauigkeit ist nach den bisherigen Erfahrungen über die geometrische Form und Beschaffenheit der Kapillaren vorläufig nicht zu erreichen. Die Länge der Kapillaren wurde durch das Laboratorium für Feinmechanik mittels eines Zeißschen Optimeters durch Vergleich mit Endmaßen in der Rohrachse bestimmt. Die Einstellung auf die Rohrachse konnte jedoch nur nach Augenmaß erfolgen, da wegen der leichten Verletzbarkeit der Innenkante der Kapillarmündungen und der nicht zu vermeidenden Unparallelität der Endflächen Endmaße angesprengt werden mußten. Die Ergebnisse der Längenmessung sind in Tabelle V mit aufgeführt.

5. Abschätzung und Prüfung der erreichten Meßgenauigkeit.

Die Meßgenauigkeit der Zähigkeitsmessungen ist abhängig von der Genauigkeit, mit der die in Gleichung (1) eingehenden Größen bestimmt werden können. Es sind dies die Ausflußzeit t, das Volumen V, die Kapillarlänge l, die Druckdifferenzen Δp_1 und Δp_2 und die Kapillarquerschnitte F_1 und F_2.

1) G. H. Knibbs, a. a. O.

t wird bei allen Messungen so groß gewählt, daß der durch die benutzte Stoppuhr eingeführte Fehler unter ± 0,01 Proz. liegt.

Die Genauigkeit in der Bestimmung von V liegt je nach der Menge der durchgeflossenen Flüssigkeit zwischen ± 0,005 und ± 0,01 Proz.

Die auf S. 495 bereits angedeutete Unsicherheit in der Bestimmung von l beträgt unter Berücksichtigung der Unschärfe der Innenkante der Endflächen (die Einsprengungen sind etwa 5–20 μ breit und tief) höchstens ± 0,02 Proz.

In $\Delta p_1 = (h_1 - h_2)\,\varrho g$ und $\Delta p_2 = (h_2 - h_3)\,\varrho g$ stellen die Druckhöhen h_1, h_2 und h_3 das Mittel aus einer größeren Zahl von Einzelbeobachtungen (etwa 10–20) während eines Versuches dar. Die Genauigkeit, mit der h_1, h_2 und h_3 mit dem Kathetometer bestimmt werden können, beträgt ± 0,04 mm. Bei je 15 Einzelbeobachtungen, die alle mit der gleichen Unsicherheit behaftet sind, beträgt der mittlere Fehler ε des Mittelwertes von h_1 bzw. h_2 oder h_3:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{15 \cdot 4^2 \cdot 10^{-4}}{15 \cdot 14}} = \pm\, 0{,}0107 \text{ mm}.$$

Der wahrscheinliche Fehler beträgt zwei Drittel davon, also ± 0,0072 mm. Hieraus folgt ein wahrscheinlicher Fehler E für $h_1 - h_2$ und $h_2 - h_3$:

$$E = \pm \sqrt{2 \cdot 0{,}0072^2} = \pm\, 0{,}011 \text{ mm}.$$

Es ist nun $h_2 - h_3$ ungefähr gleich $\frac{h_1 - h_2}{2}$. Weiter sei ein Mindestwert von $h_1 - h_2 = 6$ cm angenommen. Dann beträgt die Unsicherheit von Δp_1 bzw. Δp_2 unter Berücksichtigung des Fehlers in der Dichtebestimmung (etwa 0,01 Proz.) höchstens ± 0,02 Proz. bzw. ± 0,03 Proz.

In F_1^2 und F_2^2 gehen die Radien der Kapillaren mit der 4. Potenz ein. Gemäß der auf S. 495 angegebenen Unsicherheit von ± 0,1 Proz. für die 1 mm weiten und 0,85 Proz. bzw. 0,65 Proz. für die 2,3 und 3 mm weiten Kapillaren ergibt sich für F_1^2 und F_2^2 eine Unsicherheit von ± 0,4 Proz. für die 1 mm weiten, von ± 0,34 Proz. für die 2,3 mm weiten und von ± 0,26 Proz. für die 3 mm weiten Kapillaren. Der Einfluß einer an der Kapillarwand etwa vorhandenen adsorbierten Gashaut auf den Kapillarquerschnitt ist bei der Abschätzung des Fehlers unberücksichtigt geblieben. Eine solche Gashaut dürfte jedoch als fester Bestandteil der Kapillarwand anzusehen sein[1]), der auf unsere Zähigkeitsmessungen ohne Einfluß bleibt, da die Kapillaren vor Versuchsbeginn nach dem gleichen Verfahren gereinigt werden, wie vor der Ausmessung ihres Querschnittes mit Quecksilber.

1) S. Erk, Zeitschr. f. Phys. **79**, 141, 1932.

Wenn man alle Einzelfehler unter Einsetzen des gleichen Vorzeichens zusammenzählt, erhält man als mittlere Unsicherheit einen Betrag von höchstens $\pm$ 0,66 Proz. bzw. $\pm$ 0,57 Proz. oder $\pm$ 0,45 Proz. bei Verwendung von Kapillarsätzen mit 1 mm bzw. 2,3 mm oder 3 mm lichter Weite. Die tatsächlich erreichte Meßgenauigkeit ist jedoch größer anzunehmen, da es von vornherein nicht wahrscheinlich ist, daß bei allen Versuchen alle Fehler mit gleichem Vorzeichen auftreten. In Tabelle VI sind die Ergebnisse der Zähigkeitsmessungen an zwei Ölen mit zwei Kapillarsätzen von 1 bzw. 2,3 mm lichter Weite zusammengestellt.

Der Vergleich der zusammengehörigen Werte ergibt eine Übereinstimmung von $\pm$ 0,2 Proz., die man wohl als die tatsächlich erreichbare Meßgenauigkeit ansprechen darf. Die größere Abweichung von etwa 0,5 Proz. für Öl 1930/2 bei 40° ist auf eine Unsicherheit in der Bestimmung der Druckhöhen h zurückzuführen, die wir bei den späteren Messungen noch beseitigen konnten.

Tabelle VI.
Ausmessung der Zähigkeit zweier Öle mit verschiedenen Kapillarsätzen.

Temperatur t° C	Kapillarsatz I Kapillardurchmesser 1 mm	Kapillarsatz II Kapillardurchmesser 2,3 mm
	Öl 1930/2	
19,985	$0{,}6808_7$	$0{,}6808_8$
40.017	$0{,}2413_2$	$0{,}2399_9$
	Öl 1929/1	
40,017	$0{,}3713_0$	$0{,}3723_5$
60,003	$0{,}1556_0$	$0{,}1554_0$

Zusammenfassung.

Der an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verwendete Absolutzähigkeitsmesser wurde verbessert, um einerseits die Genauigkeit zu erhöhen und andererseits durch beliebige Aus- und Vertauschbarkeit der Kapillaren seinen Meßbereich zu erweitern.

Von 3 Kapillarsätzen aus Jenaer Geräteglas 20 mit 1, 2,3 und 3 mm lichter Weite wurde der Durchmesser nach verschiedenen Verfahren bestimmt und dabei gefunden, daß gewöhnliche gezogene Kapillaren neben ihrer Konizität und ihrem unrunden Querschnitt in regelmäßigen Abständen Einschnürungen aufweisen, die wahrscheinlich auf die Art und Weise des Ziehens zurückzuführen sind.

Die mit dem neuen Zähigkeitsmesser erreichbare Meßgenauigkeit beträgt $\pm$ 0,2 Proz.

Berlin-Charlottenburg, 7. April 1936.

(Eingegangen 30. April 1936.)

Die spezifische Wärme von Nichtelektrolyten in Lösung und der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf den Schwingungszustand ihrer Moleküle.

Von K. Bennewitz und L. Kratz.

Nach einem in Anlehnung an Heydweiller verbesserten Verfahren werden spezifische Wärmen von Lösungen gemessen. Insbesondere werden Nichtelektrolyte in Lösung untersucht. Die bisher angenommene Additivität der Molwärmen trifft im allgemeinen nicht zu.

Es wird zunächst eine Interpretation über den Zusammenhang von partiellen und wahren Molwärmen gegeben und danach versucht, die beobachtete Nichtadditivität auf eine Wirkung der Dielektrizitätskonstante zurückzuführen. Es zeigt sich, daß eine derartige Deutung durchaus möglich ist. Ein strenger Beweis könnte durch Nachweis einer Linienverschiebung im Ramanspektrum erbracht werden. Endgültige Ergebnisse in diesem Sinne liegen nicht vor, da sich die untersuchten Systeme bis jetzt einer Ramanuntersuchung entziehen.

I.

Über die spezifische Wärme von Lösungen liegen in der Literatur und den Tabellenwerken eine große Zahl von Meßergebnissen der verschiedensten Autoren vor. Bei kritischer Durchsicht des Materials und Prüfung auf seine Verwendungsfähigkeit für eine Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen zeigt sich, daß die nach verschiedenen Methoden gemessenen Werte oft stark voneinander abweichen, meist erheblich mehr, als auf Grund der angegebenen Genauigkeit zu erwarten ist. Für einigermaßen zuverlässige Schlüsse auf die Energieverhältnisse in Lösungen auf Grund ihrer spezifischen Wärmen ist eine Genauigkeit von 1 Promille erforderlich, während Abweichungen von 1 Proz. bei dem vorliegenden Material durchaus nicht selten sind. Zur Prüfung der vorliegenden Werte auf ihre Genauigkeit und zu ihrer Vervollständigung in den vom theoretischen Standpunkt aus erfolgversprechenden Richtungen sind weitere Präzisionsmessungen nötig. Im folgenden wird eine Meßmethode beschrieben, die trotz der einfachen Apparatur in bezug auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit durchaus brauchbare Ergebnisse liefert, die mit denen von Jauch-Heydweiller (1) und den auch nach dem Urteil von Eucken (2) und Zwicky (3) bisher besten Werten von Richards und Rowe (4) gut übereinstimmen.

Im Anschluß an diesen experimentellen Teil wird versucht, die Ergebnisse von einem neuen

Gesichtspunkt aus zu interpretieren. Es zeigt sich, daß die bisher von mehreren Autoren angenommene Additivität der Molwärmen nichtelektrolytischer Lösungen häufig gar nicht existiert, sondern daß schon hier Komplikationen auftreten, deren Ursachen vielleicht da zu suchen sind, wo man heute mit Hilfe der Ramanspektren und anderer Molekularmethoden Klarheit zu schaffen bestrebt ist.

II. Apparatur und Meßmethode.

In einem Differentialkalorimeter wird die spezifische Wärme zweier Flüssigkeiten verglichen. Es wird stets reines Lösungsmittel gegen Lösung gemessen und die spezifische Wärme der Lösung aus der des Lösungsmittels und der bei gleicher Energiezufuhr verschieden starken Erwärmung der beiden Flüssigkeiten ermittelt. Die Heizung und Temperaturmessung geschieht, eben sowie bei Jauch-Heydweiller (1) angegeben, mittels Platinwiderstandsthermometern von Heraeus. Die Methode der Messung weicht jedoch wesentlich von der Jauchs ab. Insbesondere gelingt es, durch gleichzeitige Beobachtung zweier Gänge alle zur Ermittlung der zu messenden Größe erforderlichen Daten aus einer einzigen Messung zu entnehmen. Wegen der doppelten Verwendungsart der Platinthermometer ist das Meßverfahren für Präzisionszwecke nur dann geeignet, wenn die spezifischen Wärmen der zu vergleichenden Flüssigkeiten nicht zu stark voneinander abweichen. Die Methode wurde speziell für den Vergleich der spezifischen Wärme einer Lösung mäßiger Konzentration mit der des reinen Lösungsmittels entwickelt.

Als Kalorimetergefäße dienen zwei möglichst gleiche zylindrische Dewargefäße aus Jenaer Glas mit einem Innendurchmesser von 24 mm und einer Innenhöhe von 170 mm. Die untere Füllungsgrenze von 25 ccm ist durch die Höhe der Wicklung des Platinthermometers bestimmt. Die Messungen werden mit einer Füllung von je 50 ccm ausgeführt. Jedes Gefäß trägt einen Hartgummiverschluß, der zum Einführen von Thermometer und Rührer mit zwei Bohrungen versehen ist. Der Rührer besteht aus einem spiralig gewundenen Plättchen aus Geräteglas. Beide Rührwerke werden vom gleichen Motor angetrieben, so daß die Rührwärme praktisch vollständig eliminiert wird.

Die benutzten Heräus-Platinthermometer haben einen Widerstand von je 50 Ω bei 0°. Ihre Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten sind in der Reichsanstalt untersucht (5). Die hohe Strombelastbarkeit sowie die fast trägheitsfreie Temperatureinstellung infolge der hohen Abkühlungskonstanten ermöglichen die gleichzeitige Verwendung zum Heizen und Messen. Ein bei der Verwendung von Platinwicklungen zum Heizen auftretender Effekt wird in den später beschriebenen Vorversuchen eingehend untersucht. Die Platinwicklung der Thermometer ist nach außen durch eine hauchdünne Quarzhaut isoliert. Die Güte dieser Isolation wurde mehrfach durch Prüfung der Leitfähigkeit der Wicklung gegen sie umgebendes Quecksilber untersucht. Die Leitfähigkeit war in allen Fällen praktisch null.

Als Thermostat dient ein etwa 12 Liter fassendes zylindrisches Gefäß, das nach außen gut wärmeisoliert ist und elektrisch geheizt werden kann. Als Badflüssigkeit wird Wasser verwendet, das durch einen elektrisch betriebenen Hubrührer intensiv durchgemischt wird. Ein Toluol- oder ein geeigneter Bimetallregler von Hugershoff hält die Badtemperatur auf $\pm$ 0,01° konstant.

Die Messung der Thermometerwiderstände erfolgt in der in Fig. 1 gekennzeichneten Gleichstrombrücke.

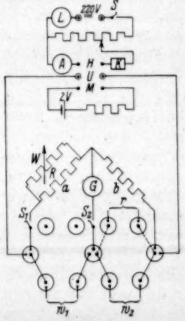


Fig. 1. Brückenanordnung.

Es bezeichnen:

w_1, w_2 = Platinthermometer mit stets nahe gleichem Widerstand, da sie in Flüssigkeiten nahezu gleicher Temperatur tauchen. Widerstand bei 0° C: $w_{01} = 50{,}06\,\Omega$; $w_{02} = 50{,}00\,\Omega$.

r: Thermometer 2 ist durch Umschalten mit dem festen Widerstand r (Stöpselrheostat) vertauschbar. $r \sim w_2$.

a, b = feste Konstantanwiderstände. $a = 100{,}04\,\Omega$; $b = 98{,}72\,\Omega$.

W = Dekadenkurbelrheostat zum Abgleichen, variabel von 1–11110 Ω.

R: $\frac{1}{R} = \frac{1}{a} + \frac{1}{W}$; R variabel von 1–99 Ω.

G = Drehspulspiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit 200 Ω Instrumentwiderstand dient als Nullinstrument.

U = Umschalter auf Meß- oder Heizkreis.
S_1, S_2 = Schalter. Sie werden beim Schalten auf Heizung geöffnet und schalten die Thermometer von der Brücke ab.

Die Meßstromstärke ist durch einen Widerstand so klein gehalten, daß keine meßbare Erwärmung der Thermometer auftritt. Der Meßkreis wird bei der Kompensation des Galvanometerausschlages jeweils nur kurze Zeit geschlossen.

Der Heizkreis: An einem Widerstand von 1125 Ω liegen über die Eisenwiderstandslampe L 220 V Gleichspannung. Die Eisenlampe reguliert bei einer Belastung mit 50—150 V einen konstanten Strom von 0,36 Amp. ein. Durch Verschieben des Schleifkontaktes wird die eigentliche Heizspannung nach Bedarf gewählt. Das Amperemeter A zeigt den Heizstrom an (mittlerer Wert etwa 0,25 Amp.). K ist ein Kontakt, der von der folgenden Apparatur selbsttätig geschlossen und geöffnet wird: eine gewisse Menge Quecksilber strömt an zwei Platinkontakten vorbei und läuft aus einer Düse aus. Mit Hilfe zweier Relais wird bei festem Abstand der Platinstifte und gleicher Menge Quecksilber der Heizkreis über eine nur von der Größe der Düse abhängige Zeit geschlossen. Die Heizdauer ist somit sehr genau reproduzierbar.

Thermokraftfreier Umschalter: Da gleichzeitig die zeitliche Änderung des Widerstandsverhältnisses der beiden Thermometer und die des Thermometers 1 verfolgt werden, müssen störende Thermokräfte beim Vertauschen des Thermometers 2 mit dem festen Widerstand r streng vermieden werden. Das gestattet die in Fig. 1 im Grund- und in Fig. 2 im Aufriß gezeichnete Vorrichtung. In die Bohrungen eines massiven Messingblockes sind Glasnäpfe eingepaßt. Deckel und Einsätze aus Hartgummi tragen Bohrungen für die Zuleitungen und die nach Bedarf umsteckbaren Kupferbügel. Die Näpfe sind mit Quecksilber gefüllt. Der Metallblock ist zum Schutze gegen einseitige Erwärmung durch Strahlung in einen Kasten mit Magnesia eingebaut. Die elf Kontaktstellen befinden sich auf diese Weise auf gleicher Temperatur, und das Umschalten vom Thermometer auf den festen Widerstand ändert die Galvanometerstellung nicht. Dieser Umschalter hat sich gut bewährt und das sichere Beobachten der beiden Gänge trotz des dauernden Umschaltens überhaupt erst ermöglicht.

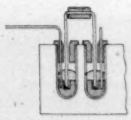


Fig. 2. Umschalter.

III. Vorarbeiten und Eichungen.

Während der Heizung fließt durch beide Thermometer derselbe Strom. Demnach ist das Verhältnis der den beiden Flüssigkeiten zugeführten Energien gleich dem Verhältnis der Thermometerwiderstände. Dieses wird sich beim Heizen durch die meist verschiedene Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme der beiden Flüssigkeiten verschieben. Da bei der verwendeten Differentialmethode stets Lösungsmittel gegen Lösung gemessen wird, ist die Verschiedenheit der Leitfähigkeit für Wärme sehr gering. Ferner ist bei einer empfindlichen Apparatur eine Erwärmung von $^1/_2$ Grad und weniger schon ausreichend. Die Differenz der Temperaturerhöhung in beiden Systemen kann also auch klein gehalten werden. Es läßt sich abschätzen, daß der erwartete Effekt somit sehr klein ist. Jauch (1) erwähnt ihn nicht. Er wurde experimentell sorgfältig untersucht, um festzustellen, ob er das Thermometerwiderstandsverhältnis meßbar ändern kann. Von den beiden hintereinandergeschalteten Thermometern wurde das eine in Wasser, das andere in eine konzentrierte wäßrige Salzlösung getaucht. Zwei gleiche Präzisionsvoltmeter gestatteten die an ihnen liegenden Spannungen zu messen. Der Heizstrom wurde von 0,02—0,36 Amp. variiert. Die Änderung des Widerstandsverhältnisses der Thermometer bei der Heizung liegt auch bei längerer Heizdauer unter 1 Promille und beeinträchtigt die angestrebte Meßgenauigkeit nicht. Die Thermometer können in der geplanten Weise sowohl zum Messen als auch zum Heizen Verwendung finden.

Alle Einzelwiderstände der Rheostaten W und r (Fig. 1) wurden in einer empfindlichen Brückenanordnung mit Hilfe eines von der Reichsanstalt geprüften Widerstandssatzes unter strenger Einhaltung von Thermokonstanz geeicht. In der gleichen Anordnung wurde der feste Widerstand b gemessen und a abgeglichen. Ebenso wurden die Widerstände der Thermometer bei 0° C zu $w_{01} = 50{,}06\,\Omega$, $w_{02} = 50{,}00\,\Omega$ und ihr Temperaturkoeffizient aus weiteren Messungen bei 20° und dem Siedepunkt des Wassers ermittelt zu $\alpha = 0{,}00386$ grad^{-1}. Die Widerstandsänderung ist zwischen 0° und 100° nahezu linear, α also in 1. Näherung konstant.

Die Genauigkeit der Brücke (Fig. 1):

Die Empfindlichkeit der Temperaturmessung ist bedingt durch die der Widerstandsmessung. Diese kann praktisch hinreichend gesteigert werden. Der Galvanometerausschlag war mit Sicherheit auf 0,25 mm ablesbar. Das entspricht

bei der Einstellung $W = 10000\,\Omega$ einer Änderung um $\Delta W = 4\,\Omega$. Aus der Änderung von R berechnet sich mit $\alpha \sim 0{,}004\ \mathrm{grad}^{-1}$ die Genauigkeit der Temperaturmessung zu $dt = \pm 0{,}001°$.

Die Wasserwerte der Kalorimetersysteme, bestehend aus Dewargefäß, Rührer und Thermometer, wurden für eine Füllung mit 50 ccm berechnet zu 7,50 cal grad^{-1}. Experimentell wurden sie in der Apparatur selbst mit Hilfe der später beschriebenen Meßmethode ermittelt, wobei als Eichflüssigkeiten Wasser und Quecksilber benutzt und die Füllungsvolumina in geringem Maße variiert wurden. Die dadurch entstehenden geringen Fehler ließen sich durch Vertauschen der Systeme eliminieren. Mit $c_{H_2O} = 0{,}9992$ und $c_{Hg} = 0{,}03325$ ergaben sich die Wasserwerte für eine Füllung von 50 ccm und der Versuchstemperatur $t = 20°$ zu $\gamma_1 = 7{,}503$ cal grad^{-1}, $\gamma_2 = 7{,}302$ cal grad^{-1}. Wenn es die Löslichkeitsverhältnisse und ähnliches erlaubten, wurden bei den späteren Messungen die Flüssigkeiten mit einer dünnen Schicht reinen Paraffinöles ($c = 0{,}450$) abgedeckt und jegliche Verdunstung ausgeschlossen. Die Wärmekapazität des Öles ist zu obigen Wasserwerten zuzuschlagen.

IV. Messung und Berechnung der spezifischen Wärme aus den Meßergebnissen.

Das Kalorimetersystem I wird mit 50 ccm Lösungsmittel, System II mit dem gleichen Volumen Lösung gefüllt und die Gewichte m_1 und m_2 der Flüssigkeiten durch Wägung bestimmt. Dann werden die Verschlüsse mit Rührern und Thermometern eingesetzt und beide Systeme in das Temperaturbad gehängt. Die Rührgeschwindigkeit wird einreguliert und bis zur Beendigung der Messung unverändert gelassen. Bei einiger Erfahrung läßt sich schon aus dem Verlauf der Gangkurven, leicht aber auch durch exakte Messung feststellen, wann die Temperatureinstellung der Systeme ausreichend erfolgt ist.

Sofern sich die Brücke noch genügend genau abgleichen läßt, schaden kleine Temperaturdifferenzen zwischen den Systemen bei der verwendeten Meßmethode nichts. Da aber die Lösung mit dem Lösungsmittel gleicher Temperatur verglichen werden soll, wird man guten Temperaturausgleich abwarten. Liegen die Temperaturen einer oder beider Flüssigkeiten einige Grade unter der Thermostatentemperatur, so kann die Einstellung durch entsprechendes Aufheizen des einen oder beider Systeme beschleunigt werden.

Bei der eigentlichen Messung werden durch jeweiliges Kompensieren des Galvanometerausschlages die zeitlichen Änderungen des parallel zu a liegenden Abgleichwiderstandes beobachtet, die durch Änderung des Widerstandsverhältnisses der beiden Thermometer und des gegen den festen Widerstand r gemessenen Widerstandes des Thermometers 1 bedingt sind. Wie erwähnt, wird in den betreffenden Brückenzweig abwechselnd das Platinthermometer 2 und der Widerstand r eingeschaltet. Die Gänge sind vor der Heizung und danach, sobald der Temperaturausgleich der Thermometer mit den Flüssigkeiten erfolgt ist, genau linear. Die vier Gangbeobachtungen werden graphisch auf die Mitte der Heizperiode extrapoliert. Man gewinnt vier Widerstände, die die Wirkung der durch Heizung zugeführten Energie unabhängig von sonstigen Wärmeeinflüssen zu berechnen gestatten.

Im folgenden bezeichnen Index 1 das Lösungsmittel, Index 2 die Lösung. Die nach dem Aufheizen gemessenen Größen sind von den entsprechenden Anfangswerten durch einen Strich unterschieden. Es bezeichnen also z. B. w_1 den Widerstand des Thermometers 1 vor, t_2' die Temperatur der Lösung nach der Heizung, Δt_2 ihre Temperaturerhöhung. Die Größen R ergeben sich aus den extrapolierten Werten W nach der Reziprokenformel $\frac{1}{R} = \frac{1}{a} + \frac{1}{W}$.

Vor Heizung t_1, t_2 $\quad R = \frac{w_1}{w_2} \cdot b\,, \qquad \hat{R} = \frac{w_1}{r} \cdot b\,.$

Nach Heizung t_1', t_2' $\quad R' = \frac{w_1'}{w_2'} \cdot b\,, \qquad \hat{R}' = \frac{w_1'}{r} \cdot b\,.$

Temperaturanstieg in I: $\Delta t_1 = t_1' - t_1$.
Temperaturanstieg in II: $\Delta t_2 = t_2' - t_2$.
Masse der Flüssigkeit in Gramm: m_1, m_2.
Spezifische Wärme: c_1, c_2.
Wasserwert: γ_1, γ_2.

Aus den Brückengleichungen und der Temperaturabhängigkeit der Thermometerwiderstände $w_0 = w_t(1 + \alpha t)$ läßt sich das Verhältnis der Temperaturerhöhungen der beiden Systeme bestimmen zu

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{w_{02}}{w_{01}} \cdot \frac{w_1' - w_1}{w_2' - w_2} = \frac{w_{02}}{w_{01}} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{\hat{R}' - \hat{R}}{\frac{\hat{R}'}{R'} - \frac{\hat{R}}{R}}\,. \qquad (1)$$

Aus der Energiebilanz

$$(c_i m_i + \gamma_i)\Delta t_i = 0{,}239\, J^2 Z w_i \qquad i = 1{,}2$$

folgt

$$\frac{c_1 m_1 + \gamma_1}{c_2 m_2 + \gamma_2} \cdot \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{w_1}{w_2}\,. \qquad (2)$$

Das Energieverhältnis ist gleich dem Verhältnis der Thermometerwiderstände zu Beginn der Heizung gesetzt, was nach den Vorversuchen zulässig ist.

Aus Formel (1) und (2) folgt endlich mit Hilfe der Brückengleichungen für die gesuchte spezifische Wärme der Lösung

$$c_2 = \frac{1}{m_2}\left[(c_1 m_1 + \gamma_1)\cdot w \cdot B - \gamma_2\right], \qquad (3)$$

mit dem Widerstandsverhältnis der Thermometer am Eispunkt

$$w = \frac{w_{02}}{w_{01}} = 0{,}9988; \qquad B = \frac{\hat{R}'R' - \hat{R}R'}{\hat{R}'R - \hat{R}R'}.$$

Numerische Angaben über Anfangs- und Endtemperaturen und Temperaturerhöhungen ergeben sich bei Bedarf aus den Formeln

$$\left.\begin{aligned} t_1 &= \frac{r\hat{R} - w_{01}b}{\alpha w_{01} b}, \quad t_2 = \frac{r\hat{R} - w_{02}R}{\alpha w_{02} R}, \\ t_1' &= \frac{r\hat{R}' - w_{01}b}{\alpha w_{01} b}, \quad t_2' = \frac{r\hat{R}' - w_{02}R'}{\alpha w_{02} R'}, \\ \Delta t_1 &= \frac{r(\hat{R}' - \hat{R})}{\alpha w_{01} b}, \quad \Delta t_2 = \frac{r}{\alpha w_{02}}\cdot\frac{R\hat{R}' - R'\hat{R}}{RR'}, \end{aligned}\right| \qquad (4)$$

w_{01}, w_{02}, α, b konstant.

Durch die Verwendung der Differentialmethode und die Beobachtung zweier Gänge bestimmt sich die spezifische Wärme der Lösung außer durch die Größen c_1, m und γ nur aus vier Widerständen. Für die eigentliche Messung brauchen α, b, r, J und Z nicht bekannt zu sein. Die drei ersten Größen sind durch die Vorversuche genau bekannt. Mit ihrer Hilfe ist die Berechnung der Kontrollformeln (4) möglich. Die am Amperemeter A (Fig. 1) ablesbare Heizstromstärke J und die durch ausströmendes Quecksilber auf die Zeit Z begrenzte Heizdauer werden nicht exakt bestimmt, da sie zur Berechnung nicht benötigt werden.

Bei der Ableitung ist der Thermometerwiderstand als lineare Funktion der Temperatur angesetzt worden, was den experimentellen Befund mit guter Näherung wiedergibt. Es läßt sich außerdem zeigen, daß die Verwendung einer quadratischen Formel praktisch das gleiche Endergebnis liefert.

Die Brücke läßt sich am genauesten abgleichen, wenn der Widerstand W groß ist. Das ist bei der Wahl der Brückenwiderstände für die Messung w_1 gegen w_2 von selbst erfüllt, sobald die Systeme ungefähr gleiche Temperatur haben, bei der Messung w_1 gegen r durch geeignete Wahl von r stets erreichbar.

Für die geplanten theoretischen Untersuchungen werden nicht mittlere spezifische Wärmen eines größeren Temperaturbereiches, sondern die wahren Größen für die jeweils betrachtete Temperatur benötigt. Die durch Heizung zugeführte Energie ist daher möglichst klein zu halten. In den beschriebenen Kalorimetersystemen werden 50 g Wasser bei 20° C von 0,20 Amp. in 1 Minute ($c_1 = 1$, $\gamma = 7{,}50$) um 0,54° erwärmt. Diese Temperaturerhöhung genügt für brauchbare Messungen nach der angegebenen Methode.

Da die Flüssigkeitsgewichte m_1 und m_2 durch Wägung, die spezifische Wärme c_1 des Lösungsmittels (meist Wasser) aus Tabellen genau bekannt sind, ist für die Genauigkeit der Größe c_2 die von B maßgebend. Durch Umrechnung des Ausdruckes für B mit der Reziprokenformel ergibt sich der für die Auswertung bequeme Ausdruck

$$B = \frac{1}{1 + \dfrac{W - W'}{\hat{W}' - \hat{W}}\cdot\dfrac{\hat{W}}{W'}\cdot\dfrac{\hat{W}' + 100}{W + 100}} = \frac{1}{1 + x}. \qquad (5)$$

B liegt beim Vergleich von Lösung mit Lösungsmittel nahe bei 1, x hat also den Charakter einer Korrekturgröße, die um so kleiner wird, je geringer die Konzentration der Lösung ist. Die Abweichung von 1 bei der Messung gleicher Mengen derselben Flüssigkeit entspricht der unvermeidlichen Unsymmetrie der beiden Systeme. Nach

$$\frac{dB}{B} = -x\,B\cdot\left(\frac{dx}{x}\right) \sim -x\left(\frac{dx}{x}\right) \qquad (6)$$

gibt im folgenden Beispiel ein Fehler von x um 3 Proz. für B und somit für c_2 nur eine Ungenauigkeit von etwa 1 Promille. x läßt sich aber meist genauer bestimmen.

Messung von 0,5 n $BaCl_2$ gegen reines Wasser: Anfangstemperatur 20°. $r = 54{,}0\,\Omega$; $J = 0{,}25$ Amp.; Heizdauer $Z = 2$ Minuten. Die angegebenen Widerstände W kompensieren den jeweiligen Galvanometerausschlag.

	min	sec	$W\,\Omega$		min	sec	$W\,\Omega$
	0	0	10194		2	54	6497
	3	48	10183	w_1	4	54	6490
w_1	6	0	10177	r	7	0	6486
w_2	8	0	10172		9	0	6479
	10	0	10167				

Heizung: 10 min 30 sec bis 12 min 30 sec

	14	30	9921		15	36	9507
	16	48	9906		18	48	9483
	20	12	9897	w_1'	21	54	9465
w_1'	23	12	9891	r	24	36	9451
w_2'	25	48	9884		27	0	9438
	28	15	9878		28	48	9426
	32	0	9869		33	0	9403

Die Gänge sind gut linear. Die Extrapolation auf die Mitte der Heizperiode 11 Minuten 30 Sekunden ergibt

$$W = 10163\,\Omega, \quad \hat{W} = 6373\,\Omega,$$
$$W' = 9916\,\Omega, \quad \hat{W}' = 9526\,\Omega,$$

woraus sich B berechnet nach Formel (5) zu

$$B = \frac{1}{1 + \frac{247 \cdot 9526 \cdot 6473}{3153 \cdot 9916 \cdot 10263}} = \frac{1}{1{,}0438} = 0{,}9582 .$$

Bei der absichtlich starken Temperaturerhöhung um $\Delta t_1 = 1{,}44°$ sinkt die Temperatur im System I nach der Heizung um 0,0017° in der Minute, wie aus der letzten Gangbeobachtung in obiger Tabelle ($\Delta W \sim 6\,\Omega$ pro Minute) berechnet werden kann. Der wahrscheinliche Fehler der Größe B ergibt sich aus einer Meßreihe zu etwa $\pm$ 0,0003.

V. Die Zerlegung der Molwärme der Lösung in die Anteile der Lösungskomponenten.

Es bezeichnen:

c spezifische Wärme C Molwärme	Index 1: Lösungsmittel
M Molekulargewicht ν Molzahl x Molenbruch	Index 2: gelöster Stoff
σ Dichte n Normalität p Prozentgehalt	Index 12: Lösung
C_i totale Molwärme $\overline{C}_i$ partielle Molwärme C_i reale molare Teilwärme	der Komponente i.

Das folgende bezieht sich auf 1 Mol eines binären Systems. Diese Lösungsmenge ist definiert durch

$$\Sigma \nu_i = 1 , \quad \text{d. h.} \quad \nu_i = x_i \quad i = 1, 2 . \tag{7}$$

Der Molenbruch des Gelösten ergibt sich aus der Normalität oder dem Prozentgehalt der Lösung zu

$$\left.\begin{aligned} x_2(n) &= \frac{n}{1000\,\frac{\sigma_{12}}{M_1} + n\left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right)} ; \\ x_2(p) &= \frac{M_1}{M_1 + M_2\left(\frac{100}{p} - 1\right)} . \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Aus der beobachteten spezifischen Wärme der Lösung folgt ihre Molwärme nach

$$C_{12} = [M_1 + x_2(M_2 - M_1)]\, c_{12} . \tag{9}$$

Die so gewonnene Molwärme der Lösung soll nun in die von den beiden Komponenten gelieferten Beiträge aufgespalten werden.

Fall 1. Für thermodynamische Betrachtungen zerlegt man C_{12} formal in die partiellen Molwärmen der Komponenten $\overline{C}_i$:

$$C_{12} = \overline{C}_1 x_1 + \overline{C}_2 x_2 , \tag{10}$$

wobei

$$\overline{C}_1 = \frac{\partial C_{12}}{\partial x_1} \quad \text{und} \quad \overline{C}_2 = \frac{\partial C_{12}}{\partial x_2} \tag{11}$$

sind.

Die partiellen Molwärmen sind also derart definiert, daß $dC_{12} = \overline{C}_1 dx_1 + \overline{C}_2 dx_2$ ein totales Differential wird. Für sie gilt die Beziehung von Duhem:

$$x_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_2} = - x_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2} , \tag{12}$$

die eine Folge von Gleichung (10) und (11) ist.

Die partiellen Molwärmen sind im allgemeinen nicht real, d. h. nicht als kinetisch interpretierbar anzusprechen. Sie geben nicht die tatsächliche Verteilung der Wärmekapazität der Lösung auf die Komponenten wieder. Das wird von Lewis und Eucken ausdrücklich betont; als Beweis dient das Auftreten negativer partieller Molvolumina, die natürlich keiner Realität entsprechen.

Fall 2. Zum Zwecke der hier beabsichtigten kinetischen Ausdeutung soll C_{12} in reale Teilwärmen zerlegt werden durch

$$C_{12} = C_1 x_1 + C_2 x_2 = C_1 + x_2 (C_2 - C_1) , \tag{13}$$

ohne daß zu Gleichung (11) analoge Gleichungen gelten; aber C_1 und C_2 sollen noch von x_2 abhängen.

Die Molwärme der Lösung ist nach Gleichung (9) als Funktion von x_2 experimentell ermittelt. An einer beliebigen Stelle x_2 läßt sich nun C_1 bzw. C_2 ganz willkürlich wählen, wodurch C_2 bzw. C_1 jeweils festgelegt wird. Eindeutigkeit der Zuordnung besteht hier nicht wie im Fall 1, da Gleichung (12) nicht vorausgesetzt werden soll.

Beschränken wir unsere Aussagen ausdrücklich auf das Gebiet x_2 nahe 0 (wobei wir den nach Lewis hier nicht vorliegenden Fall $\lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial C_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \infty$ ausscheiden), und nehmen wir die experimentell festgestellte Tatsache hinzu, daß zumindest bei den von uns untersuchten Stoffen die Kurve $C_{12}(x_2)$ in diesem Gebiet geradlinig verläuft, so ist die einfachste Interpretation die, daß sich hier die Größen C_1 und C_2 praktisch nicht ändern. Das heißt aber, daß hier partielle und reale Wärmen identisch werden, genau so, wie es bei vollständig geradlinigem Verlauf von C_{12} über das ganze Konzentrationsgebiet der Fall wäre. Für $x_2 = 0$ und somit auch in der Nachbarschaft ist dann $C_1 = C_1$, woraus unmittelbar C_2 nach Gleichung (13) folgt.

Man erkennt den Zusammenhang auch durch folgende Deduktion: Aus Gleichung (13) folgt durch Differentiation nach x_2 allgemein

$$\frac{dC_{12}}{dx_2} = C_2 - C_1 + x_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2}. \quad (14)$$

Das Wesentliche obiger Überlegung liegt in der Annahme, daß ein Molekül 2 zum Lösungsmittel 1 gebracht, dieses nicht beeinflußt, selber aber in seinen Eigenschaften verändert werden kann (Analogie zum Isodimorphismus). Dann aber verschwindet $\frac{\partial C_1}{\partial x_2}$ [1]) für $x_2 \to 0$. Das letzte Glied geht ohnedies mit x_2 gegen 0. Damit geht Gleichung (14) über in

$$\lim_{x_2 \to 0} \frac{dC_{12}}{dx_2} = C_2 - C_1. \quad (15)$$

Führen wir andererseits Gleichung (12) in (14) ein, so werden die Größen C_1 und C_2 zu partiellen, und es folgt allgemein

$$\frac{dC_{12}}{dx_2} = \overline{C_2} - \overline{C_1}. \quad (16)$$

Aus dem Vergleich von Gleichung (15) mit (16) und der Bedingung

$$\lim_{x_2 \to 0} \overline{C_1} = \underline{C_1} = C_1 \quad (17)$$

folgt, daß für das Gebiet x_2 nahe 0 die partiellen Molwärmen als real im Sinne der Kinetik aufgefaßt werden dürfen. Als Kriterium für den Gültigkeitsbereich dient offensichtlich die für kleine x_2 (etwa bis $x_2 \leqq 0{,}01$) beobachtete lineare Abhängigkeit der Molwärme C_{12} vom Molenbruch.

Für dieses Gebiet können also auch die realen Teilwärmen nach der von Lewis (6) für partielle Größen angegebenen Methode der Achsenabschnitte aus dem Verlauf von C_{12} mit x_2 eindeutig ermittelt werden. Speziell für anfänglich lineare Änderung von C_{12} mit x_2 gilt

$$C_2 = \underline{C_1} + \frac{C_{12} - \underline{C_1}}{x_2} = C_1 + \operatorname{tg} \alpha. \quad (18)$$

[1]) Eine nähere Betrachtung zeigt folgendes: Stellt man die realen Teilwärmen dar in der Form

$$C_1 = \alpha + \beta x_2 + \gamma x_2^2 + \ldots$$
$$C_2 = a + b x_1 + c x_1^2 + \ldots$$

wodurch der Einfluß des Stoffes 2 auf 1 und umgekehrt berücksichtigt werden soll, so wird für $x_2 = 0$ $C_2 = \overline{C_2}$ genau nur dann sein, wenn das lineare Glied β verschwindet. (Analoges gilt für $C_1 = \overline{C_1}$ und b). Die Koeffizienten der höheren Potenzen sind darauf ohne Einfluß. Unsere Annahme sagt daher aus, daß speziell β „klein" ist, d. h. rechnungsmäßig keine Rolle spielt. Zugleich zeigt diese Rechnung, daß C_2 und $\overline{C_2}$ für $x_2 > 0$ im allgemeinen, d. h. in gekrümmten Teilen der Kurve $C_{12}(x_2)$ nicht gleich sind.

Fall 3. Der Fall der Solvatation erlaubt keine Aufteilung der Molwärme der Lösung in zwei Anteile, weil einmal drei oder mehr Komponenten auftreten, andererseits sich auch deren Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung unter Wärmeverbrauch verschiebt und damit einen Beitrag für C_{12} liefert.

Fall 3 ist z. B. von Dolezalek behandelt worden und soll hier einmal außer acht gelassen werden. Im folgenden soll die Frage untersucht werden, ob sich die gefundenen Teilwärmen der gelösten Stoffe erklären lassen durch einen physikalischen Einfluß des Lösungsmittels, insbesondere dadurch, daß die Direktionskräfte der Eigenschwingungen der gelösten Stoffe durch die DK. der Umgebung verändert werden.

VI. Die spezifische Wärme von wäßrigen Elektrolytlösungen.

Die Zuverlässigkeit der beschriebenen Methode wurde an Messungen wäßriger Lösungen von Halogeniden der Alkali- und Erdalkalimetalle geprüft. Die beiden folgenden Beispiele zeigen die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Messungen von Jauch und Richards und Rowe.

a) *LiCl* 20°.

Tabelle I.

n	$c_{beob.}$ und wahrscheinliche Fehler	c_{nach} (*)
0	0,9992	0,9992
0,05	0,9958 ± 0,0002	0,9965
0,1	0,9937 ± 0,0003	0,9938
0,125	0,9919 ± 0,0002	0,9924
0,25	0,9858 ± 0,0001	0,9857
0,5	0,9718 ± 0,0003	0,9722
1,0	0,9463 ± 0,0002	0,9462

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Normalität läßt sich für $n = 0$ bis $n = 2$ darstellen durch die durch Interpolation gewonnene Formel

$$\boldsymbol{c_{20^0} = 0{,}9992 - 0{,}0542\, n + 0{,}0012\, n^3}. \quad (*)$$

Zum Vergleich:

Jauch

n	$c_{beob.}$	c_{nach} (*)
0	0,9992	0,9992
0,5	0,9722	0,9722
1	0,9461	0,9462
2	0,9006	0,9004

Richards und Rowe

w	in Proz.	n	$c_{beob.}$	c_{nach} (*)
∞	0	0	0,9992	0,9992
400	0,6	0,135	0,9918	0,9919
100	2,3	0,55	0,9694	0,9695
25	8,5	2,12	0,8955	0,8957

b) *CsCl* 20°.

Tabelle II.

n	$c_{beob.}$ und wahrscheinliche Fehler	c_{nach} (**)
0°	0,9992	0,9992
0,0125	0,9968	0,9969
0,0250	0,9948	0,9945
0,0375	0,9922	0,9922
0,050	0,9902 ± 0,0002	0,9898
0,075	0,9854	0,9852
0,1	0,9804	0,9805
0,2	0,9611	0,9618
0,4	0,9245	0,9245

Die Meßergebnisse lassen sich darstellen durch die von $n = 0$ bis $n = 0{,}4$ gültige Formel

$$c_{20^0} = 0{,}9992 - 0{,}187\, n\,. \qquad (**)$$

Zum Vergleich:

Jauch.

n	$c_{beob.}$	c_{nach} (**)
0	0,9992	0,9992
0,1	0,9805	0,9805
0,2	0,9614	0,9618
0,5	0,9061	0,9057

Richards und Rowe.

w	in Proz.	n	$c_{beob.}$	c_{nach} (**)
∞	0	0	0,9992	0,9992
400	2,3	0,143	0,9723	0,9725
100	8,5	0,536	0,8995	0,8990
50	15	1,01	0,8216	—

Für die partiellen Molwärmen der Elektrolyte ergeben sich negative Werte, wie auch Lewis (6) am Beispiel des Natriumchlorids zeigt. Unsere ursprüngliche Absicht, diese bereits von Zwicky (3) behandelte Erscheinung näher zu verfolgen, wurde zurückgestellt, nachdem sich schon bei Lösungen von Nichtelektrolyten bisher nicht beachtete Komplikationen zeigten[1]).

VII. Die spezifische Wärme der Lösungen von Nichtelektrolyten.

1. Wäßrige Lösungen.

Man nimmt allgemein an, daß sich die spezifische Wärme der Lösung eines Nichtelektrolyten additiv nach der Mischungsregel aus den entsprechenden Größen der Komponenten zusammensetzt. So schreibt Zwicky (3), daß der Zusatz einer wasserlöslichen organischen Substanz zu Wasser dessen Molwärme nicht ändert und errechnet unter dieser Voraussetzung die Molwärmen einiger organischer Verbindungen aus der spezifischen Wärme ihrer Lösungen. Die sich ergebenden Werte liegen um 3–6 cal über den totalen Molwärmen der untersuchten Stoffe, d. h. ihren molaren Wärmen in reinem Zustand vor dem Lösen. Den Energiezuwachs von 6 cal je Mol erklärt Zwicky durch die Annahme, daß ein Nichtelektrolyt beim Lösen je drei Freiheitsgrade der Rotation und der mit dieser gekoppelten potentiellen Energie (Drillschwingung) gewinnt. Mit gleichem Recht dürfte dann auch der molare Energiezuwachs von 3 cal als real angesehen und durch freie Rotation gedeutet werden, was Zwicky unterlassen hat[1]).

Zwicky stellt die Molwärmen einiger organischer Stoffe den ihnen in Lösung zukommenden Werten in einer Tabelle gegenüber, die auch Eucken (2) übernommen hat. Da eine Prüfung dieser Werte auf Grund der im Landolt-Börnstein tabellierten spezifischen Wärmen wäßriger Lösungen die Angaben für Harnstoff und Glyzerin bestätigte, für Weinsäure und die Zuckerarten jedoch starke Abweichungen ergab, wurden einige solcher Substanzen in Lösung geringer Konzentration untersucht, ihre partiellen Molwärmen, also im Sinne von Kap. V auch ihre realen Teilwärmen nach dem Verfahren von Lewis bestimmt und mit den Molwärmen der reinen Stoffe verglichen. Für diese totalen Molwärmen $\underline{C}_2$ wurden die Meßergebnisse von Simon, Magie und Emo benutzt, die auch Zwicky zugrunde gelegt hat.

Es folgt die Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse für die spezifische Wärme der Lösung c_{12} und ihre Molwärme C_{12}. Die weitere Auswertung zeigt das Beispiel des Harnstoffes. Für die folgenden Stoffe ist nur eine Übersicht der Endwerte in Tabelle X gegeben.

a) Harnstoff: $CO(NH_2)_2$.

$M_2 = 60$, $\underline{C}_2 = 19{,}3$ cal grad^{-1}.

Tabelle III.

Harnstoff in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
0,826	0,994[1])	0,0025	18,00
1,8	0,988[1])	0,0055	18,01
3,22	0,9798	0,0099	18,03
4,73	0,9660	0,01 47	18,04
5,0	0,9679	0,01 554	18,054
7,5	0,9514	0,02375	18,077
10	0,9305	0,03226	18,126
20	0,8768	0,0698	18,35
30	0,8255	0,11 39	18,80
40	0,7740	0,1665	19,35

1) Aus Landolt-Börnstein.

Das graphische Bild der Molwärme der Lösung C_{12} in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 ist

1) Vgl. K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chemie Bd. 4.

1) a. a. O.

bis zu einem Gehalt von 10 Proz. mit großer Genauigkeit eine Gerade. Diese schneidet die C-Achse für $x_2 = 0$ in $\overline{C}_1 = 17{,}98$ cal. In Lösungen dieser Konzentration ist also für Wasser $\overline{C}_1 = C_1 = \underline{C}_1 = 17{,}98$ cal grad^{-1}, für Harnstoff nach Gleichung (18) $\overline{C}_2 = \underline{C}_2 = 22{,}3$ cal grad^{-1}. Harnstoff erfährt demnach beim Lösen in Wasser einen molaren Energiezuwachs von

$$\Delta = C_2 - \underline{C}_2 = 3{,}0 \text{ cal grad}^{-1}.$$

b) Glyzerin: $C_3H_5(OH)_3$.

$M_2 = 92{,}1$, $\underline{C}_2 = 53{,}0$ cal grad^{-1}.

Tabelle IV.

Glyzerin in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
1,26	0,995[1])	0,0025	18,004
4,87	0,980[1])	0,0099	18,359
11,25	0,956[1])	0,0242	18,922

1) Aus Landolt-Börnstein.

c) Hydrochinon: $C_6H_4(OH)_2$.

$M_2 = 110{,}1$, $\underline{C}_2 = 28{,}4$ cal grad^{-1}.

Tabelle V.

Hydrochinon in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
1,5	0,9930	0,00248	18,101
2,0	0,9910	0,00333	18,141
2,5	0,9886	0,00418	18,175
3,5	0,9848	0,00590	18,261
5,0	0,9787	0,00853	18,386

d) Dioxan: $(C_2H_4O)_2$.

$M_2 = 88$, $\underline{C}_2 = 36{,}5$ cal grad^{-1}.

Tabelle VI.

Dioxan in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
2	0,9900	0,00416	18,108
5	0,9758	0,01065	18,293
8	0,9619	0,01748	18,490
10	0,9527	0,02222	18,629

e) Traubenzucker: $C_6H_{12}O_3$.

$M_2 = 180$, $\underline{C}_2 = 51{,}77$ cal grad^{-1}.

Tabelle VII.

Traubenzucker in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
5	0,9715	0,005236	18,311
7,5	0,9583	0,008043	18,498
10	0,9446	0,01099	18,684

f) Milchzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$M_2 = 342$, $\underline{C}_2 = 98{,}5$ cal grad^{-1}.

Tabelle VIII.

Milchzucker in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
3	0,9822	0,001623	18,196
5	0,9709	0,002762	18,345
6	0,9660	0,003322	18,430
8,67	0,950[1])	0,004971	18,631
10	0,9428	0,005814	18,746
20	0,8839	0,01302	19,633

1) Aus Landolt-Börnstein.

g) Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$M_2 = 342$, $\underline{C}_2 = 103{,}0$ cal grad^{-1}.

Tabelle IX.

Rohrzucker in Wasser bei 20° C.

in Proz.	c_{12}	x_2	C_{12}
5	0,9708	0,002762	18,343
10	0,9436	0,005814	18,762
15	0,9158	0,009202	19,215
16	0,9110[1])	0,009900	19,322

1) Auch von Magie gemessen.

h) Dextrose: $C_6H_{12}O_6$.

$M_2 = 180$, $\underline{C}_2 = 56{,}4$ cal grad^{-1}.

C_{12} (x_2) wurde nach Angaben in den Tabellenwerken aufgestellt.

In der folgenden Tabelle sind die Molwärmen $\underline{C}_2$ der reinen Komponenten, die aus den C_{12}-Werten ermittelten realen molaren Teilwärmen C_2 und ihre Differenzen Δ zusammengestellt.

Tabelle X.

Molwärmen in cal grad^{-1}.

Verbindung	$\underline{C}_2$	C_2	$\Delta = C_2 - \underline{C}_2$
Harnstoff	19,3	22,3	3,0
Glyzerin	53,0	56,1	3,1
Hydrochinon	28,4	64,9	36,5
Dioxan	36,5	47,2	10,7
Traubenzucker ..	51,77	81,5	29,7
Milchzucker	98,5	149,4	50,9
Rohrzucker	123,0	152,0	49,0
Dextrose.....	56,4	~ 82	~ 26

Für die Auswahl der obigen Stoffe war neben anderen Eigenschaften, wie Beständigkeit in Lösung, in erster Linie die Löslichkeit maßgebend. Allein durch die Forderung der Löslichkeit in Wasser ist man in der Wahl der zu untersuchenden Verbindungen stark beschränkt.

Alle in Tabelle X aufgeführten Stoffe zeigen zunächst mit wachsendem Molenbruch x_2 einen linearen Anstieg der Molwärme der Lösung C_{12}.

Im Falle des Harnstoffes steigt C_{12} für höhere Konzentrationen ($p > 10$ Proz.) stärker an (die Kurve $C_{12}(x_2)$ krümmt sich). Bei allen anderen Stoffen konnte das lineare Gebiet aus Gründen der Löslichkeit nicht oder nicht wesentlich überschritten werden. Die Zerlegung von C_{12} in die partiellen Molwärmen der Komponenten wurde nur im Gebiet linearer Änderung (also etwa für $0 \leq x_2 < 0{,}02$) vorgenommen, wo die $\overline{C}_i$ konstant sind. Im Sinne der früheren Interpretation besitzen die so gewonnenen Teilwärmen zugleich reale, d. h. kinetische Bedeutung, worin die Annahme steckt, daß innerhalb obigen Konzentrationsbereiches der Zusatz einer der untersuchten Substanzen zu Wasser dessen Molwärme nicht ändert. Der molare Energiezuwachs Δ liegt für Harnstoff und Glyzerin an der unteren Grenze des bisher angegebenen Gebietes von 3–6 cal, für die anderen untersuchten Substanzen ganz beträchtlich darüber. Insbesondere lassen sich Zwickys Angaben für Trauben- und Milchzucker durch diese Untersuchungen nicht bestätigen.

2. Verwendung anderer Lösungsmittel.

Wie schon angedeutet, soll die Energiedifferenz Δ versuchsweise auf den Einfluß der DK. ε_1 des Lösungsmittels zurückgeführt werden. Außer Wasser fanden deshalb Wasser-Dioxangemische („D./W.") als Lösungsmittel Verwendung, deren ε_1 zwischen 80 und 2,2 lückenlos variiert werden kann. Ferner wurde auch wasserfreies Glykol ($\varepsilon_1 = 41{,}2$) als Lösungsmittel benutzt. Von diesen Flüssigkeiten darf angenommen werden, daß sie die in ihnen gelösten Stoffe chemisch nicht beeinflussen. Tabelle XI zeigt die spezifischen Wärmen der genannten Lösungsmittel bei 20° C.

Tabelle XI.

Lösungsmittel	DK.	c_1
Wasser	80,0	0,9992
Wasser + 10,0 Proz. Dioxan.	69,7	0,9527
Wasser + 51,71 Proz. Dioxan.	35,7	0,7060
Wasser + 82,64 Proz. Dioxan.	10,42	0,5172
Dioxan	2,208	0,4150
Glykol	41,2	0,5720

Das Dioxan wurde als „E ...n 06 reinst" von Haardt & Co. bezogen.

Die Löslichkeit der untersuchten Stoffe nimmt mit wachsendem Dioxangehalt des Lösungsmittels ab, so daß die Konzentration des Gelösten nur wenig variiert werden kann. Die Messungen selbst sind deshalb oft nicht leicht, so daß ihre Genauigkeit die der Messungen an wäßrigen Lösungen nicht erreicht. Die wahrscheinlichen Meßfehler liegen aber noch unter 1 Promille.

a′) Harnstoff: $CO(NH_2)_2$.

$M_2 = 60$, $\underline{C}_2 = 19{,}3$ cal grad^{-1}.

Tabelle III′.

Harnstoff in Dioxan/Wasser bei 20° C.

Lösungsmittel	DK.	in Proz.	c_{12}	C_2	Δ
D./W.	35,7	5	0,6900	23,1	3,8

c′) Hydrochinon: $C_6H_4(OH)_2$.

$M_2 = 110{,}1$, $\underline{C}_2 = 28{,}4$ cal grad^{-1}.

Tabelle V′.

Hydrochinon in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° C.

Lösungsmittel	DK.	in Proz.	c_{12}	C_2	Δ
D./W.	69,7	5	0,9327	60,9	32,5
	35,7	5	0,6924	47,8	19,4
	10,4	5	0,5083	37,4	9,0
Dioxan	2,2	4,5	0,4107	35,2	6,8

e′) Traubenzucker: $C_6H_{12}O_6$.

$M_2 = 180$, $\underline{C}_2 = 51{,}77$ cal grad^{-1}.

Tabelle VII′.

Traubenzucker in Dioxan/Wasser bei 20° C.

Lösungsmittel	DK.	in Proz.	c_{12}	C_2	Δ
D./W.	35,7	5	0,6902	70,0	18,2
		10	0,6748		
	10,4	5	0,5080	60,6	8,8

g′) Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$M_2 = 342$, $\underline{C}_2 = 103{,}0$ cal grad^{-1}.

Tabelle IX′.

Rohrzucker in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20° C.

Lösungsmittel	DK.	in Proz.	c_{12}	C_2	Δ
D./W.	35,7	5	0,6901	133,5	30,5
		10	0,6746		
	10,4	5	0,5078	112,6	9,6
Glykol	41,2	5	0,5640	140,9	37,9
		7,5	0,5601		

In Tabelle XII sind die realen molaren Teilwärmen der untersuchten Verbindungen und ihre jeweilige Differenz gegen die totalen Größen für die verschiedenen Lösungsmittel zusammengestellt.

Die reale Teilwärme des Harnstoffes erweist sich einer Änderung des Lösungsmittels gegenüber als praktisch invariant. Die realen Teilwärmen von Hydrochinon, Trauben- und Rohrzucker lassen sich durch geeignete Zusätze von

Tabelle XII.

Molwärmen in cal grad^{-1}.

Verbindung	Lösungsmittel	DK.	Proz. Wasser	C_2	$\Delta = C_2 - \underline{C_2}$
Harnstoff	W.	80	100	22,3	3,0
	D./W.	35,7	48,3	23,1	3,8
Hydrochinon	W.	80	100	64,9	36,5
	D./W.	69,7	90	60,9	32,5
		35,7	48,3	47,8	19,4
		10,4	17,4	37,4	9,0
	D.	2,2	0	35,2	6,8
Traubenzucker	W.	80	100	81,5	29,7
	D./W.	35,7	48,3	70,0	18,2
		10,4	17,4	60,6	8,8
Rohrzucker	W.	80	100	152,0	49,0
	Gl.	41,2	0	140,9	37,9
	D./W.	35,7	48,3	133,5	30,5
		10,4	17,4	112,6	9,6

Dioxan zu Wasser sowie durch Verwendung von Glykol als Lösungsmittel von den in wäßriger Lösung beobachteten hohen Werten bis ungefähr auf die nach Zwicky zu erwartenden herabsetzen. Soweit die beschränkten Löslichkeitsverhältnisse einen experimentellen Entscheid erlauben, läßt sich wie bei der Verwendung von reinem Wasser aus der linearen Abhängigkeit der Molwärme der Lösung vom Molenbruch x_2 des Gelösten und ihrem Wert für $x_2 = 0$ mit einer gewissen Sicherheit folgern, daß die partielle Wärmekapazität der benutzten Lösungsmittel unabhängig vom gelösten Stoff und ihrem jeweiligen totalen Wert zahlenmäßig gleich ist.

VIII. Die Deutungsmöglichkeiten für die Ergebnisse der Untersuchungen an Lösungen von Nichtelektrolyten und eine Kritik derselben.

1. Die an den Zuckerlösungen beobachteten spezifischen Wärmen sind so hoch, daß der von Zwicky in Rechnung gesetzte Effekt des Auslösens von Rotationsschwingungen beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand, der einen maximalen Energiezuwachs von 6 cal/Mol liefert, zu einer Erklärung nicht ausreicht. Die Größe ihres Überschusses über die unter Berücksichtigung der zusätzlichen Rotationswärme additiv aus den Anteilen der Komponenten berechneten spezifischen Wärme ließ zunächst eine Überlagerung der gemessenen Werte durch die Wärmetönung einer chemischen Reaktion vermuten. In diesem Sinne deutet z. B. Skaupy (7) Unregelmäßigkeiten in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des flüssigen Quecksilbers als Überlagerung durch die Wärmetönung des Gleichgewichts $Hg_2 \rightleftharpoons 2\,Hg$. Nun besteht bei einigen Zuckerarten in neutraler wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen der α- und β-Form, dessen Gesetzmäßigkeiten durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der optischen Drehung bekannt sind. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt in neutraler Lösung im Laufe mehrerer Stunden, in ammoniakalischer Lösung augenblicklich. Experimentell zeigt sich jedoch, daß die spezifische Wärme frisch bereiteter Lösungen von Trauben- und Milchzucker und die an denselben Lösungen nach einigen Tagen gemessenen Werte genau übereinstimmen. Auch der Zusatz von Spuren von Ammoniak zu eben angesetzten Lösungen ändert diesen Befund nicht. Da ferner Rohrzuckerlösungen, für die das Gleichgewicht nicht bekannt ist, sowie auch Lösungen anderer Stoffe, wie Hydrochinon, hohe Molwärmen besitzen, lassen sich die Versuchsergebnisse durch eine solche α-, β-Tautomerie nicht erklären.

2. Nach Tabelle XII wird die Teilwärme der gelösten Stoffe mit abnehmendem Wasseranteil des Lösungsmittels kleiner. Man könnte also geneigt sein, auf eine chemische Wechselwirkung zwischen den Komponenten zu schließen, und zwar auf Hydratation bzw. Solvatation beim Glykol. Tatsächlich wird z. B. von Jellinek dem Rohrzucker eine Hydratation zugeschrieben. Indessen scheint diese Annahme, die wohl auf Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände begründet ist, kaum berechtigt. Einmal ist dem Chemiker Hydratation der Zuckerarten nicht geläufig. Dann aber zeigt ein zu diesem Zweck unternommener Versuch, daß sich die molare Lösungswärme für eine 4proz. Lösung von Traubenzucker ergibt zu

$$W_t' = -11{,}03 - 0{,}119(t - 20°)\ \text{cal/Mol},$$

d. h. also einen ausgesprochen negativen Wert besitzt, während Alkohol/Wassergemische und ähnliche zweifellos hydratisierte Lösungen fast durchweg erhebliche positive Lösungswärmen aufweisen.

3. Für diese Auffassung spricht auch folgendes: Beim schrittweisen Ersetzen des Lösungsmittels Wasser durch Dioxan (Tabelle XII) nimmt mit dem Wassergehalt des Gemisches gleichzeitig seine DK. ε_1 kontinuierlich von 80 auf 2,2 ab. In Fig. 3 sind nun die beobachteten Teilwärmen für Rohrzucker und Hydrochinon in Abhängigkeit von ε_1 aufgetragen. Aus der Kurve für Rohrzucker geht hervor, daß ihm (innerhalb der Fehlergrenze der nicht ganz leichten Messungen) in Glykol ($\varepsilon_1 = 41$) dieselbe molare Teilwärme wie in der Dioxan-Wassermischung der gleichen DK. zugeschrieben werden muß. Es wäre großer Zufall, wenn die Hydratation und die Solvatation durch Glykol

bei gleicher DK. energetisch übereinstimmen sollten.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß die molare Teilwärme derjenigen Stoffe, für die in wäßriger Lösung abweichend von Zwickys Angaben hohe

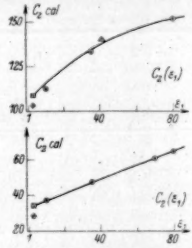


Fig. 3. 1. Molwärme des Rohrzuckers: Kreise: in Wasser/Dioxan. Dreieck: in Glykol. Querquadrat: im festen Zustand, Quadrat: $C_{fest} + 6$ cal. — 2. Molwärme von Hydrochinon: Kreise: in Wasser/Dioxan. Quadrat: in Dioxan. Querquadrat: im festen Zustand.

Werte beobachtet werden, durch Herabsetzen der DK. ε_1 des Lösungsmittels abnimmt und schließlich in einer Flüssigkeit mit der ihnen im festen Zustand eigenen DK. ε_2 etwa den von Zwicky erwarteten Wert $(C_{fest} + 6)$ cal/Mol erreicht.

Im folgenden soll versucht werden, den Überschuß der realen Teilwärme über die Molwärme des reinen Stoffes als innermolekularen Effekt zu deuten. Die Frage, ob die DK. derartige Wirkungen auszulösen vermag, steht in engstem Zusammenhang mit der Frage nach dem Grade der Einwirkung der Dipolfelder des Lösungsmittels auf die molekulare Struktur des gelösten Stoffes, die gerade jetzt Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen ist[1]). Die DK. wurde für molekulare Dimensionen von Debye an Elektrolyten mit viel Erfolg eingeführt. Es sei ferner auf eine Arbeit von Nernst und Drude (8) sowie auf Zwicky hingewiesen. Zur theoretischen Prüfung der Möglichkeit einer Abhängigkeit der Molwärme von der DK. des jeweiligen Lösungsmittels sei als Arbeitshypothese angenommen, daß diese eine Schwächung innermolekularer Felder hervorrufen kann, daß also ihr Anwachsen die Schwingungsfrequenzen des Moleküls gegenüber den im festen Zustand vorhandenen herabsetzt. Dann wird die hohe Molwärme der in Lösungsmitteln hoher DK. gelösten Stoffe außer durch den Effekt der Entwicklung der Rotationsfreiheitsgrade durch den quantentheoretisch bedingten Anstieg des thermisch erregten Anteils der Gesamtenergie hervorgerufen. Die folgenden Betrachtungen zeigen, daß sich die hohen molaren Wärmen ganz befriedigend aus Frequenzerniedrigung in Medien hoher DK. und Existenz der Dispersion der spezifischen Wärme deuten lassen. Den angestellten Berechnungen sind die klassischen und quantentheoretischen Vorstellungen sowie das, was wir bis heute aus den Spektren über Molekülfrequenzen und ihre Zuordnung wissen, zugrunde gelegt. Eine solche energetische Strukturanalyse stellt nur einen ersten Versuch dar und erhebt keinen Anspruch darauf, die Wirklichkeit bis in Einzelheiten richtig wiederzugeben. Es soll nur gezeigt werden, daß auf Grund der obigen Hypothese aus den beobachteten Molwärmen auch quantitativ durchaus mögliche Schlüsse zu ziehen sind und insbesondere die Größe der zu ihrer Deutung erforderlichen Frequenzverschiebung denkbar ist.

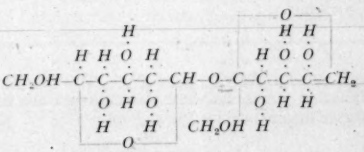
Einem räumlichen Molekül von N Atomen sind im festen und gelösten Zustand 6 äußere und $3N-6$ innere Freiheitsgrade zuzuschreiben. Im festen Zustand sind von den 6 äußeren die 3 Translationsfreiheitsgrade voll entwickelt, die der Rotation sind im allgemeinen nur in der Flüssigkeit als voll angeregt zu betrachten. Jedem Freiheitsgrad entspricht wegen der harmonischen Kopplung mit potentieller Energie eine Maximalenergie von $2 \cdot \frac{R}{2}$ cal. Die Art der zur Ermittlung der erforderlichen Frequenzerniedrigung durchgeführten Überschlagsrechnungen zeigt das folgende Beispiel:

Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$T = 300°$.

$C_2 = 103{,}0$ cal grad^{-1}.

$\varepsilon_2 = 3{,}33$; $N = 45$.



Im festen Zustand gilt:

6 äußere Freiheitsgrade:

3 der Translation, voll entwickelt	6,00 cal
3 der Rotation, nicht entwickelt	0,00 cal

1) Schließlich ist die Dissoziation schwacher Elektrolyte in Wasser ja nichts anderes als dieser Effekt.

129 innere Freiheitsgrade:

46 Valenzschwingungen:

$z = 14\,C{-}H$	$\nu_f^* \sim 3050\ \mathrm{cm}^{-1}$
$14\,C{-}O$	1031
$8\,O{-}H$	3419
$10\,C{-}C$	990
$C(\nu_f^*) = 0{,}00$ cal	$z \cdot C(\nu_f^*) = 0{,}00$ cal
0,37	5,20
0,00	0,00
0,40	4,00
	9,20 cal

83 Deformationsschwingungen.

$103{,}0 - (6{,}0 + 9{,}2) = 87{,}8$ cal.

ν^* bedeutet die Wellenzahl in cm^{-1}.

$C(\nu^*)$ ist die für einen linearen Oszillator der Frequenz $c \cdot \nu^*$ aus der Einsteinfunktion folgende thermisch erregte Energie.

Nach den Literaturangaben sind die (δ)-Schwingungen über ein Gebiet von etwa 1200 cm^{-1} mit wachsender Kettenlänge bis herab zu 100 cm^{-1} verteilt. Die Dispersionskurve der spezifischen Wärme fällt im Bereich von 300–1000 cm^{-1} mit wachsender Wellenzahl praktisch linear ab. Ersetzt man daher die 83 in diesem Gebiet verteilten Deformationsschwingungsfrequenzen durch die 83fach zu zählende mittlere hypothetische Frequenz $c \cdot \nu_\delta^*$ mit gleicher Gesamtenergie, so verursacht diese Vereinfachung (wie noch gezeigt wird) für die Berechnung der erforderlichen Frequenzverschiebung keinen merklichen Fehler. Aus obiger Festsetzung folgt $\nu_\delta^* = 593\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Molwärme des Festkörpers läßt sich also darstellen als

$$\underline{C_2} = 6 + 14\,C(3050) + 14\,C(1031) + 8C(3419) + 10C(990) + 83C(593)$$

oder

$$\underline{C_2} = \mathbf{6 + \sum_i z_i \cdot C(\nu_i)_{fest}}. \qquad (19)$$

Für den flüssigen Zustand machen wir folgende Annahme: Im Lösungsmittel der DK. ε_1 verschieben sich die Frequenzen $\nu_{i_{fest}}$ nach der Gleichung

$$\nu_{i_{flüss.}} = q \cdot \nu_{i_{fest}} \qquad q \gtrless 1, \qquad (20)$$

wo q eine für alle ν_i gleiche, noch zu ermittelnde Funktion von ε_1 ist. Der aus makroskopischen Vorstellungen aus der Bezeichnung

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{D}{\varepsilon \cdot m_{reduz}}}$$

folgende Ausdruck

$$\nu_{i_{flüss.}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \cdot \nu_{i_{fest}} \qquad (21)$$

gibt eine zu grobe Frequenzerniedrigung, da er eine bis in das Molekülinnere gleichmäßige Wirkung der Dipolfelder des Lösungsmittels voraussetzt. An Stelle von Gleichung (21) benutzen wir also die allgemeinere Gleichung (20). Da ferner beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand die 3 Rotationsfreiheitsgrade entwickelt werden, wird die Molwärme

$$\boldsymbol{C_2 = 12 + \sum_i z_i C(q \cdot \nu_i)}. \qquad (22)$$

Der Ausdruck $C_2 - 12$ ist für eine Anzahl q-Werte zu berechnen und C_2 als Funktion von q aufzutragen. Die in den verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten molaren Teilwärmen des Rohrzuckers gestatten dann, die jeweiligen Werte für q aus der Kurve zu entnehmen. Die Ergebnisse der Auswertung für Rohrzucker geben folgende Größen für q:

Tabelle XIII.

Lösungsmittel	ε_1	C_2	$C_2 - 12$	q
W.	80	152,0	140,0	0,700
Gl.	41,2	140,9	128,9	0,773
D./W.	35,7	133,5	121,5	0,823
D./W.	10,4	112,6	100,6	0,972
Fest	$\varepsilon_2 = 3{,}33$	$\underline{C_2} + 6 = 109{,}0$	97,0	1,000

In Fig. 4 zeigt die obere Kurve die Abhängigkeit des Verschiebungsfaktors q von der DK. ε_1 des Lösungsmittels. Die untere Kurve wurde durch Auftragen von $\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon^1}}$ als Funktion von ε_1

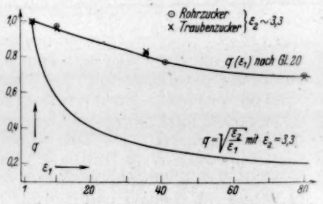


Fig. 4. Verschiebungsfaktor q in Abhängigkeit von der DK. des Lösungsmittels.

gemäß Gleichung (21) gewonnen. Beide Kurven besitzen ähnlichen Charakter. Die letztere theoretische Kurve gibt jedoch viel zu starke Frequenzänderungen, wie bereits erwähnt. Darüber hinaus zeigt eine theoretische Überschlagsrechnung für ein aus zwei Phasen verschiedener DK. zusammengesetztes System unter Berücksichtigung des Kraftlinienverlaufs, daß tatsächlich Kurven zu erwarten sind, die der gefundenen durchaus ähnlich sind. Hierin sehen wir eine

wenn auch nicht entscheidende, so doch recht beachtliche Stütze unserer Auffassung.

Die analoge Berechnung für Traubenzucker läßt erkennen, daß der molare Energiezuwachs beim Lösen in Übereinstimmung mit dem Experiment ganz allgemein bei Monosacchariden ungefähr halb so groß wie bei Disacchariden sein muß. Nach der oben entwickelten Auffassung mögen Harnstoff und Glyzerin als Ausnahmen erscheinen. Die Durchrechnung läßt jedoch auch die für diese Stoffe gemessenen Daten einigermaßen verstehen. Im Vergleich zu den Zuckerarten besitzt Harnstoff ein kleines Molekül. Von den 7 möglichen Valenzschwingungen liegen 5 ($N-H$ und $C=O$) in Frequenzgebieten, in denen eine zu erwartende Verschiebung für die spezifische Wärme keinen Beitrag liefert. Die mittlere Deformationsfrequenz errechnet sich zu $\nu^* = 573\ \mathrm{cm}^{-1}$. Im Spektrum sind in Übereinstimmung damit unterhalb 1000 cm^{-1} nur zwei schwache Linien bei 585 cm^{-1} und 528 cm^{-1} gefunden worden. Danach wäre erklärlich, daß sich der Einfluß einer Lösungsmitteländerung in der Molwärme nur wenig bemerkbar machen kann. Im Falle des Glyzerins ist zu beachten, daß dieser Stoff schon vor dem Lösen flüssig ist. Die Rotationswärme ist also für den Übergang zur Lösung nicht mehr in Rechnung zu setzen. Während die DK. der untersuchten Stoffe zwischen 2,2 und 3,5 liegen, beträgt die des reinen Glyzerins schon 43,0. Auch aus diesem Grund ist für Glyzerin in wäßriger Lösung keine wesentliche Erhöhung der Teilwärme zu erwarten.

Wenn für den reinen Stoff 2 die Molwärme $\underline{C_2}$ in Abhängigkeit von T bekannt ist, lassen sich über die Verteilung der Deformationsschwingungen genauere Aussagen machen. Das soll gezeigt werden am Beispiel des

Traubenzuckers:

$\underline{C_2}\,(T)$ ist nach Messungen von Simon für $T = 36°$ bis $T = 287°$ bekannt. Nach Abzug der von den äußeren Freiheitsgraden und den Valenzschwingungen herrührenden Anteile der Molwärme $\underline{C_2}$ (den Anregungszustand der äußeren Freiheitsgrade liefert die Formel von Lindemann

$$\nu_a^* = 70 \sqrt{\frac{T_s \sigma^{2/3}}{M_2}}, \qquad M_2 = 180,$$

Schmelzpunkt $T_s = 419°$; $\sigma = 1{,}58$)

ergibt sich der den Deformationsschwingungen zuzuschreibende molare Restbetrag zu

$$\underline{C_\delta}(T) = 0{,}155 \cdot T. \tag{23}$$

Aus der linearen Temperaturabhängigkeit dieser Restenergie folgt, daß die 42 möglichen Deformationsschwingungen ziemlich gleichmäßig über ein gewisses Frequenzband verteilt sein müssen. Statt einer 42fachen mittleren Deformationsfrequenz wird eine Verteilung von 42 Frequenzen von $\nu_{\delta 0}^*$ an in Abständen $\nu_{\delta 0}^*$ angenommen derart, daß die Summe ihrer Beiträge zur Molwärme den Betrag $\underline{C_\delta}$ ausmacht. $\nu_{\delta 0}^*$ folgt also aus

$$\underline{C_\delta} = 0{,}155\,T = \frac{RT}{\beta \nu_{\delta 0}^*} \int_{x_1}^{x_n} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx, \tag{24}$$

wo

$$x_n = n \cdot \frac{\beta \nu_{\delta 0}^*}{T}; \quad n = 1, 2, \ldots 42; \quad \beta = \frac{hc}{k}.$$

Auf ziemlich mühsamem graphischem Wege erhält man

$$\nu_{\delta 0}^* = 29{,}5\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ und } \nu_{\delta\,\max}^* = 42\,\nu_{\delta 0}^* = 1239\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Der Frequenzverschiebungsfaktor q wird wie bisher ermittelt.

Durch obige Frequenzverteilung wird der Molwärme $\underline{C_2}$ für ein großes Temperaturgebiet ($T = 90°$ bis $300°$) völlig entsprochen. Für die Frequenzverschiebung durch Änderung der DK. der Umgebung ergibt sich jedoch gegenüber der früheren Mittelwertsrechnung kein merklicher Unterschied. Betrachtet man außer den äußeren Freiheitsgraden noch eine der 42 Deformationsschwingungen als thermisch voll angeregt, so erhält man genaue Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen.

Diese speziellen Berechnungen lassen sich noch durch eine viel allgemeinere Betrachtungsweise ersetzen, die den Vorteil hat, wesentlich hypothesenfrei zu sein. Da nämlich die spezifische Wärme eine Funktion von $\frac{\beta \nu^*}{T}$ ist, läßt sich ihre bekannte Veränderlichkeit mit T direkt in eine solche mit ν^* umrechnen. Der auf Valenz- und Deformationsschwingungen entfallende Anteil der Molwärme $\underline{C_2}$ ist

$$C_{\nu\delta} = R \cdot \sum_i \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \tag{25}$$

mit

$$x_i = \frac{\beta \nu_i^*}{T} \cdot q.$$

Hierin steckt die Annahme, daß die an sich ganz beliebig verteilten ν_i^* bei Einbringen in das Medium mit der DK. ε_1 sämtlich um den Faktor q geändert werden.

Aus

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial q} &= R\cdot\sum_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial x_i}{\partial q}\\ &= \frac{1}{q}R\cdot\sum_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}\cdot x_i,\\ \frac{\partial C}{\partial T} &= R\cdot\sum_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial x_i}{\partial T}\\ &= -\frac{1}{T}R\cdot\sum_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}\cdot x_i\end{aligned}\right| \quad (26)$$

folgt

$$\frac{\partial C}{\partial q}:\frac{\partial C}{\partial T} = -\frac{T}{q}. \quad (27)$$

Bei konstantem T_1 ist

$$dC_{v\delta} = \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_T dq = -\frac{T_1}{q}\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{q;\,T_1} dq \quad (28)$$

oder

$$C_{v\delta} = -T_1\int\frac{1}{q}\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{q;\,T_1} dq. \quad (29)$$

Nun geht die Kurve $C(T)_{q=1}$ durch Abszissenreduktion im Verhältnis $1:q$ über in die Kurve $C(T)_q$. Es gilt also

$$\left.\begin{aligned}C_{q;\,T_1} &= C_{q=1;\,T=\frac{T_1}{q}}\\ \text{und}\\ \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{q;\,T_1} &= \frac{1}{q}\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{q=1;\,T=\frac{T_1}{q}}.\end{aligned}\right| \quad (30)$$

Somit wird aus Gleichung (29)

$$(C_{v\delta}) = -T_1\int\frac{1}{q^2}\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{q=1;\,T=\frac{T_1}{q}} dq. \quad (31)$$

Da q erst ermittelt werden soll, ist $\frac{\partial C}{\partial T}$ nur angebbar für den Fall linearer Änderung von $C_{v\delta}$ mit T. Für $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{q=1} = \alpha$ folgt aus Gleichung (31) durch bestimmte Integration von 1 bis q

$$(C_{v\delta})_q - (C_{v\delta})_{q=1;} = \Delta - 6 = \alpha T_1\left(\frac{1}{q} - 1\right) \quad (32)$$

und schließlich

$$\boldsymbol{q = \frac{\alpha T_1}{\alpha T_1 + (\Delta - 6)}}. \quad (33)$$

Für das Überführen von festem Traubenzucker in wäßrige Lösung bei $T_1 = 287°$ ist $\Delta - 6 = 23{,}7$ cal (Tab. 12), ferner $\alpha = 0.180$ ($T = 36°$ bis $287°$ nach Simon). Somit wird $q = 0{,}690$ in absoluter Übereinstimmung mit den nach den beiden früheren Verfahren erhaltenen Werten. Die Bestimmung von q gelingt also auch ohne Zerlegung der Molwärme in die den Einzelschwingungen entsprechenden Anteile, d. h. ohne Kenntnis ihrer Frequenzen und ohne jegliche Annahme über ihre Größe.

Durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Prof. Dr. Hanle und Dr. Heidenreich konnte eine weitere experimentelle Prüfung des obigen Deutungsversuches mit Hilfe des Ramaneffektes vorgenommen werden. Für Trauben- und Rohrzucker sollte sich beispielsweise auf Grund der ermittelten q-Faktoren eine Ramanlinie von $\nu^* = 600\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei einer Primärlinie von 4000 Å infolge Änderung der DK. des Lösungsmittels von 40 auf 80 um maximal 7 Å in Richtung auf diese verschieben. Die benutzte Apparatur von Zeiß besaß eine Auflösung von 27 Å mm^{-1}. Es war also für obige Bedingungen eine maximale Linienverschiebung von 0,25 mm zu erwarten. Wie erwähnt, setzen die obigen Berechnungen eine proportionale Erniedrigung aller Frequenzen voraus, zielen also nur auf Schwerpunktsverschiebung der Ramanlinien ab. Tatsächlich werden sich zwischenmolekulare Wirkungen auch in statistisch zu erwartender unscharfer Linienverbreiterung und in Intensitätsänderungen anzeigen. Die mögliche Schwerpunktsverschiebung wird demnach wahrscheinlich kleiner sein als oben angegeben. Buchheim (9) hat derartige Fragen kürzlich theoretisch und experimentell untersucht, leider jedoch keine wesentliche Änderung von ε vorgenommen. Die Systeme Wasser-Zucker und Wasser-Dioxan-Zucker haben sich nun aus mehreren Gründen, besonders aber wegen der geringen möglichen Konzentration an gelöster Substanz, als für Ramanuntersuchungen denkbar ungeeignet erwiesen. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten ist bis jetzt keine entscheidende Aussage möglich.

4. Schließlich wurde die Möglichkeit des Auftretens unharmonischer Oszillatoren infolge Feldschwächung erwogen. Der probeweise Ansatz führt in der Tat zu einer Erhöhung der Molwärme. Außerdem folgt, daß die Temperatur, wenn auch schwächer, so doch mit der DK. im gleichen Sinn wirken muß. Die daraufhin durchgeführten Messungen bei höherer Temperatur müssen jedoch zur Steigerung der Genauigkeit mit größerem experimentellem Aufwand wiederholt werden. Indessen ist fraglich, ob die an Lösungen unter normalem Druck mögliche Temperatursteigerung ausreicht, um merkliche Effekte zu erzielen.

Zusammenfassung.

1. Eine von Heydweiller für Messungen spezifischer Wärmen von Lösungen angegebene Differentialmethode wird abgeändert und vereinfacht. Die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens wird durch Messungen an Elektrolytlösungen erwiesen.

2. Es wird gezeigt, daß partielle und wahre spezifische Wärmen nur unter besonderen Bedingungen als einander gleich angenommen werden dürfen.
3. Die Untersuchung organischer Stoffe in Lösung bestätigt die für diese in der Literatur behauptete Additivität der spezifischen Wärmen im allgemeinen nicht; vielmehr zeigt der gelöste Stoff in vielen Fällen eine erheblich größere Molwärme als in reinem Zustand. Zur Erklärung dieses Effektes werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert: α-, β-Modifikationen kommen nicht in Betracht; Hydratation ist zum mindesten nicht wahrscheinlich.

An Stelle dessen wird die Annahme gemacht, daß

4. die DK. des Lösungsmittels auf die Direktionskräfte der Oszillatoren im Molekül einwirkt. Die Molwärmen der gelösten Stoffe lassen sich auch quantitativ befriedigend aus Frequenzerniedrigung infolge DK.-Wirkung und der Existenz der Dispersion der spezifischen Wärme deuten.
5. Die angenommene Änderung der Molekülfrequenzen wäre bewiesen durch den experimentellen Nachweis einer angebbaren, kleinen Verschiebung der Ramanlinien. Dieser war bisher nicht zu erbringen, da die in Frage kommenden Systeme für Ramanuntersuchungen so wenig geeignet sind, daß noch keine brauchbare Aufnahme erzielt werden konnte.

Literaturverzeichnis.

1) Heydweiller, Bestimmung der spez. Wärme von Flüssigkeiten, Ann. d. Phys. **46**, 253, 1915; Jauch, Spez. Wärme wässeriger Salzlösungen, Zeitschr. f. Phys. **4**, 441, 1921.
2) Eucken, Energie u. Wärmeinhalt, Handb. d. Exp.-Phys. VIII, 1.
3) Zwicky, Zur Theorie der spez. Wärme von Lösungen, Physik. Zeitschr. **27**, 271, 1926.
4) Richards und Rowe, Tabellen und Literaturangaben in Landolt-Börnstein.
5) Jaeger und Steinwehr, Platinwiderstandsthermometer, Zeitschr. f. Instr.kde. **26**, 237, (1906; PTR.); **27**, 116 (1907; PTR.); Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 285, 1908.
6) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen. Berlin 1927.
7) Skaupy, Spez. Wärme des flüssigen Quecksilbers, Verhandl. d. Dtsch. phys. Ges. 1916, S. 302.
8) Nernst und Drude, Über Elektrostriktion durch freie Ionen, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 79, 1894.
9) Buchheim, Beeinflussung des Ramaneffektes von Flüssigkeiten durch zwischenmolekulare Wirkungen, Physik. Zeitschr. **36**, 694, 1935.

Jena, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, 16. März 1936.

(Eingegangen 28. April 1936.)

Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum.

Von P. A. Thiessen, A. Winkel und K. Herrmann.

Mehrfach[1]) wurde die Beobachtung gemacht, daß feste Dielektrika, die im elektrischen Feld behandelt wurden, große Rückstandsladungen von einer außergewöhnlich großen Haltbarkeit zeigen, wenn das Dielektrikum unter bestimmten Bedingungen aufbewahrt wird. Da diese permanenten Ladungen sicherlich Einblick in die Struktur und die stoffliche Verteilung der Bestandteile des festen Dielektrikums gewähren, ist es wesentlich, einen möglichst tiefen Einblick in den Mechanismus dieser Erscheinungen zu gewinnen.

Dielektriken, die diese Nachwirkungserscheinungen in hervorragendem Maße zeigen, wurden bereits früher untersucht[2]). Man beschäftigte sich dabei mit den permanenten Ladungen, die auftreten, wenn geschmolzene Naturwachse und Naturharze im elektrischen Hochspannungsfeld erstarren. Es gelingt dabei z. B., aus diesen Stoffen Platten herzustellen, die an den Oberflächen Ladungen bis zu 8 e. st. E./cm² aufweisen und die eine Feldstärke von 30000 Volt/cm in unmittelbarer Nähe der Oberfläche ergeben. Diese großen Ladungen halten sich über ein Jahr völlig konstant, wenn die Platten in Stanniol eingewickelt aufbewahrt werden. Zum Vergleich sei erwähnt, daß eine Hartgummioberfläche durch Reiben mit Wolle auf maximal 5 e. st. E./cm² aufgeladen werden kann[3]). Trotz des komplizierten chemischen Aufbaues dieser Naturwachse und Naturharze wurde der größte Teil unserer Untersuchungen an ihnen gemacht, da es uns nicht gelang, entsprechend große permanente Ladungen an chemisch einheitlichen Stoffen (z. B. Paraffin) zu erhalten.

Die Größe und Permanenz dieser Ladungen hat dazu geführt, daß in verschiedenen Arbeiten über diesen Gegenstand von einer neuartigen Erscheinung gesprochen wird und verschiedene Theorien zur Deutung dieser Erscheinung entwickelt wurden. Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, diese Theorien experimentell auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen; es wurde weiterhin versucht, diese „neuartige" Erscheinung den bereits bekannten Beobachtungen, die man unter dem Begriff der dielektrischen Nachwirkung zusammenfaßt, anzuschließen.

1) S. Mikola, Zeitschr. f. Phys. **32**, 476, 1925; Du Bois Reymond, Monatsschr. d. Berl. Akad., 1856; J. Curie, Ann. chim. phys. **18**, 252, 1889.
2) M. Eguchi, Phil. Mag. **49**, 178, 1925.
3) L. Graetz, Handbuch der Elektrizität I, 10, 1918.

I. Ergebnisse und Theorien früherer Arbeiten.

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Naturwachsen und Naturharzen im flüssigen und festen Zustand beobachtete Eguchi[1]), daß die zwischen den Elektroden erstarrten Stoffe große Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens an ihren von den Elektroden befreiten Oberflächen zeigen. Bewahrt man die Proben in Stanniol eingewickelt auf, so halten sich die Ladungen jahrelang. Durch kurzes Erwärmen der geladenen Proben in der Bunsenflamme oder durch Behandeln mit verschiedenen Reagenzien verschwinden diese Ladungen vorübergehend, erscheinen aber wieder, wenn die Proben – erneut in Stanniol eingewickelt – aufbewahrt werden. Bezeichnet man die Schicht des Dielektrikums, die bei der Herstellung der Anode (Kathode) benachbart war, als Anodenschicht (Kathodenschicht), so beobachtet Eguchi, daß unmittelbar nach Entfernung der Stanniolelektroden die Anodenschicht negativ und die Kathodenschicht positiv geladen ist: Kathode | + — | Anode.

Diese Aufladung ist aber nicht von großer Haltbarkeit. Die Ladungen nehmen im Verlauf einiger Tage ab und kehren sich schließlich um: Anodenschicht positiv, Kathodenschicht negativ geladen: Kathode | — + | Anode. Diese Ladungen sind konstant und halten sich unter den oben angegebenen Voraussetzungen mehrere Jahre.

Eguchi selbst gab zunächst keine Deutung der von ihm beobachteten Erscheinung. Um so zahlreicher erscheinen dann die Theorien über diesen Effekt in den nachfolgenden Arbeiten[2]) und zusammenfassenden Darstellungen[3]). Es war das erste Ziel unserer Arbeit, diese Theorien experimentell auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und die diesbezüglichen Ergebnisse seien unseren eigentlichen Arbeiten vorangestellt.

1. Die Dipoltheorie: Eving[2]) deutet das Entstehen der permanenten Ladungen auf folgende Weise: Die im flüssigen Wachsgemisch vorhandenen Dipole werden im elektrischen Feld ausgerichtet und beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten. Das Dielektrikum wird dadurch permanent polarisiert und zeigt an seinen Oberflächen entgegengesetzt gleiche Ladungen. Diese „innere elektrische Polarisation" versucht Eving dadurch zu bestimmen, daß er das Dielektrikum längs einer senkrecht zur Polarisationsrichtung liegenden Ebene spaltet und an den Bruchflächen die Ladung ± 2 e. st. E./cm² mißt. Weiterhin glauben Eving und Bennett[1]) aus der auf röntgenographischem Wege festgestellten Anisotropie des Dielektrikums auf eine Ausrichtung von Dipolen schließen zu können.

Nach dieser Theorie muß die Kathodenschicht des formierten Dielektrikums positiv und die Anodenschicht negativ geladen sein. Die Eguchischen Proben zeigen diesen Ladungssinn nur in den ersten Tagen; die permanenten Ladungen zeigen gerade das entgegengesetzte Vorzeichen (s. oben). Die Dipoltheorie gibt also den Ladungssinn nicht richtig wieder.

Wir haben den Versuch Evings (s. oben) wiederholt; an den Bruchflächen wurden die Ladungen $-0{,}5$ (Anodenhälfte) und $+0{,}8$ e. st. E./cm² (Kathodenhälfte) gemessen; der Ladungssinn war also dem von der Dipoltheorie geforderten gerade entgegengesetzt. An den Oberflächen des ungeteilten Dielektrikums wurden die Ladungen -5 (Anodenschicht) und $+4$ e. st. E./cm² (Kathodenschicht) gemessen; dieselben Werte wären auch an den Bruchflächen zu erwarten, was aber durch unsere Messungen nicht bestätigt wurde. Da auch die von uns zur Prüfung der Vorstellung von Eving angestellten weiteren Versuche mißlangen, permanent geladene Dielektrika dadurch herzustellen, daß durch Vakuumdestillation gereinigtem Paraffin (Schmelzpunkt 62° C) stark polare Stoffe (Palmitinsäure, Stearinsäure, 1,8 Dinitronaphthalin, maximal 15 Proz.) zugemischt wurden, bietet die Dipoltheorie keine hinreichende Erklärung für die permanenten Ladungen des erstarrten Dielektrikums. Die röntgenographisch festgestellte Anisotropie kann auf andere Weise gedeutet werden.

2. Die Deutung auf piezoelektrischer Grundlage: Adams[1]) und Gemant[1]) versuchen die permanenten Ladungen als piezoelektrische Effekte zu deuten: Die im elektrischen Feld ausgerichteten Dipole führen zu einer orientierten Kristallisation des kristallinischen Anteiles des Gemisches. Durch die starke Volumänderung beim Erstarren entstehen große innere Spannungen, so daß auf die Kristalle ein konstanter Druck ausgeübt wird. Nimmt man an, daß diese Kristalle piezoelektrisch sind, so nehmen sie permanente elektrische Momente an und erteilen somit dem Dielektrikum das an den Oberflächen meßbare permanente elektrische Moment. Daß tatsächlich eine orientierte Kristallisation eintritt, zeigen die mikroskopischen Aufnahmen des durchschnittenen Dielektrikums[2]). (Sie dürfte

1) Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1919—1923.
2) K. Nakata, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3. Serie) **9**, 179, 1927; E. P. Adams, Journ. Frankl. Inst. **204**, 469, 1927; M. Eving, Phys. Rev. (2) **36**, 378, 1930; R. D. Bennett, Phys. Rev. (2) **37**, 103, 1931; T. Tiku, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3. Serie) **14**, 63, 1932; Johnson-Carr, Phys. Rev. (2) **42**, 912, 1932; A. Gemant, Phil. Mag. (VII) **20**, 929, 1935.
3) Handbuch d. Physik XII, 550—551, 1927.

1) l. c. S. 512, linke Spalte.
2) K. Nakata, l. c. S. 512, linke Spalte.

wohl auch die auf röntgenographischem Weg festgestellte Anisotropie erklären.) Gemant hat versucht, die piezoelektrischen Eigenschaften des formierten Dielektrikums experimentell nachzuweisen. Seine Versuche fielen ebenso negativ aus wie die Nakatas.

Bei unseren diesbezüglichen Versuchen ergaben sich wohl bei mechanischer Belastung (5 kg pro cm²) Elektrometerausschläge; wir glauben aber, daß hier nicht ein piezoelektrisches Moment nachgewiesen wird, da durch die mechanische Belastung und Verformung eine unvermeidliche Kapazitätsänderung der Meßanordnung eintritt. Da das geladene Dielektrikum mit den aufgelegten Meßelektroden wie ein Kondensatormikrophon[1]) wirkt, wird diese Kapazitätsänderung vom Elektrometer angezeigt. Auf diese Weise sind auch die von Adams[2]) gemessenen Elektrometerausschläge zwanglos zu deuten. Ob die Ergebnisse von Meißner[3]) und Bechmann über die piezoelektrischen Eigenschaften des Carnaubawachs-Harzgemisches ebenso erklärt werden können, kann nicht beurteilt werden, da die genaue Versuchsanordnung zur Messung der Piezoelektrizität aus den Arbeiten nicht zu ersehen ist. Die dielektrischen Nachwirkungen sind jedenfalls nicht durch mehrstündiges Kurzschließen der Elektroden zu beseitigen, wie die Verfasser annehmen. Der Nachweis der piezoelektrischen Eigenschaften des untersuchten Materials ist jedenfalls bis heute noch nicht erbracht. Gemant nimmt an, daß das permanente Moment auf folgende Weise entsteht: Die Schrumpfung des Wachsgemisches parallel zum elektrischen Feld geht ohne die Ausbildung innerer Spannungen vor sich, da er bewegliche Stanniolelektroden bei der Herstellung verwendet, die die Schrumpfung des erstarrenden Wachses nicht hemmen. Die Erstarrung, die vom Rand *a* (Fig. 1) ausgeht, soll aber zu inneren Spannungen führen, die so wirken, als ob in dieser Richtung ein Zug auf das Dielektrikum ausgeübt würde. Unter der weiteren Annahme der Quadrupolstruktur der Moleküle der ausgerichteten Kristalle kommt dann Gemant zur richtigen Deutung des Ladungssinnes der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika.

Fig. 1. Formierung des Harz-Wachsgemisches im elektrischen Feld.

Um diese Theorie zu prüfen, haben wir bei der Herstellung die Abkühlungsbedingungen derart geändert, daß kein Zug senkrecht zur elektrischen Feldstärke entsteht. Die Metallschale *a* (Fig. 1) befindet sich dabei in einem auf 100° C erwärmten Paraffinbad; auf der oberen Fläche der beweglich aufgehängten Elektrode *d* liegt eine durch Wasser gekühlte Bleirohrspirale. Dadurch wird erreicht, daß die Erstarrung des Wachses von der Elektrode *d* ausgeht und der von Gemant angenommene Zug quer zur Feldrichtung sich nicht ausbilden kann. Die so hergestellten Proben zeigen aber dasselbe elektrische Verhalten, wie die nach den üblichen Methoden hergestellten. Weiterhin gelang es uns, die Dielektrika aus einem bei 65° C schmelzenden Carnaubawachs herzustellen, die die Härte von niedrig schmelzendem Paraffin besitzen. Es ist aber äußerst unwahrscheinlich, daß in diesem weichen Material jahrelang so große innere Spannungen bestehen können, wie man zur Deutung der großen Ladungen auf piezoelektrischer Grundlage annehmen müßte.

3. Die Entmischungstheorie: Läßt man ein Carnaubawachs-Harzgemisch auf Stanniolelektroden erstarren, so zeigen die von dem Metall befreiten Oberflächen große elektrische Ladungen infolge des Berührungseffektes Metall/Dielektrikum. Von dieser Erscheinung ausgehend nimmt Nakata[1]) an, daß im Hochspannungsfeld eine Entmischung des Carnaubawachs-Harzgemisches eintritt: In der Kathodenschicht Anreicherung von Harz, in der Anodenschicht Anreicherung von Carnaubawachs. Da nach seinen Versuchen beim Abheben von Stanniolfolien eine Carnaubawachsoberfläche sich positiv und eine Harzoberfläche sich negativ auflädt, könnte der Ladungssinn der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika so gedeutet werden.

Wir haben die Oberflächenschichten analysiert (Carnaubawachs löst sich schwer in Alkohol, Kolophonium sehr gut) und konnten keine Entmischung feststellen. Auch ergab unser Carnaubawachs und Kolophonium beim Erstarren auf Stanniooberflächen Aufladung gleichen Vorzeichens (+ 0,2 und + 5 e. st. E./cm²). Der von der Entmischungstheorie geforderte verschiedene Aufladungssinn wurde durch unsere Versuche also ebenfalls nicht bestätigt.

Daß im übrigen durch den Berührungseffekt das elektrische Verhalten des formierten Dielektrikums wesentlich beeinflußt wird, wurde

1) Nishikoma-Nukiyama, P. B., S. 2180, 1928.
2) l. c. S. 512.
3) A. Meißner, Zeitschr. f. techn. Phys. **9**, 439, 1928.

1) K. Nakata, l. c. S. 512.

auch durch unsere Messungen bestätigt (S. 515). Es erwies sich aber als unmöglich, die permanenten Ladungen allein durch diesen Berührungseffekt zu erklären.

Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß sämtliche drei Theorien nicht geeignet sind, die großen permanenten Ladungen des im elektrischen Felde erstarrten Harz-Wachsgemisches erschöpfend zu deuten. Wieweit ein Teil der Ladungen durch sie erklärt werden könnte, kann noch nicht entschieden werden, da eine quantitative Behandlung der vorliegenden Frage beim derzeitigen Stande der Untersuchung noch nicht möglich ist.

II. Experimenteller Teil.

Als Beitrag zur Klärung dieser Frage unternahmen wir eine Reihe eigener Versuche.

1. Herstellung permanent geladener Dielektrika und Ladungsmessung.

Die Herstellung der permanent geladenen Dielektrika geschieht auf folgende Weise (Fig. 2):

In der Metallschale a von 85 mm Durchmesser liegt der Glasring b (70 mm Durchmesser, 30 mm Höhe). Auf dem Glasring liegt eine Hartgummiplatte c, an der die durch ein Gewinde verstellbare Metallelektrode d (50 mm Durchmesser) befestigt ist. Der Elektrodenabstand $d-a$ beträgt in den meisten Fällen 8 mm. Diese Anordnung wird in einem

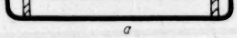


Fig. 2. Herstellung der im elektrischen Feld erstarrten Dielektrika.

Luftbad vorgewärmt; dann wird von dem geschmolzenen, zu formierenden Dielektrikum so viel eingegossen, daß die Elektrode d vollkommen bedeckt wird. Vier derart vorbereitete Schalen bringt man in einen Wärmeschrank, der isolierte Durchführungen für die Hochspannung besitzt, an die die Elektroden d und a der einzelnen Schalen angeschlossen werden. Nach Einschalten der Spannung läßt man den Wärmeschrank abkühlen und schaltet die Spannung ab, wenn das Dielektrikum fest und auf Zimmertemperatur abgekühlt ist (nach etwa 60 Minuten). Die Elektroden werden einige Stunden geerdet und dann abgehoben. Die Proben befinden sich in der Glasringfassung b und können so gut gemessen und aufbewahrt werden, ohne daß die Oberflächen berührt oder beschädigt werden. Haften die Elektroden fest an dem erstarrten Dielektrikum, so werden sie kurz mit einigen Tropfen flüssiger Luft abgekühlt, worauf sie leicht abspringen. Kontrollmessungen ergaben, daß durch diese kurze Abkühlung die Ladungen des Dielektrikums nur um wenige Prozente beeinflußt werden.

Die Ladungen wurden auf folgende Weise gemessen: Auf die zu messende Oberfläche des Dielektrikums wird eine isoliert gehaltene Metallscheibe von 30 mm Durchmesser gesetzt (Fig. 3). Durch vorübergehende Erdung der Scheibe wird die frei bewegliche Ladung abgeleitet und die influenzierte Ladung mittels eines Faradaybechers und Wulfschen Einfadenelektrometers gemessen. Um Störungen, verursacht durch die Ladungen der zweiten Oberfläche, zu vermeiden, wird dieser Oberfläche eine geerdete Metallplatte gegenübergestellt. Da sich bei unseren Untersuchungen ergab, daß sich das Dielektrikum in Berührung mit Metall von

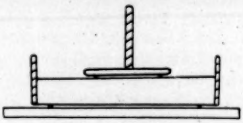


Fig. 3. Ladungsmessung.

selbst schwach auflädt, liegen Meßscheibe und Erdplatte nicht direkt den Isolatoroberflächen an. Drei Glasfüße schaffen zwischen Isolatoroberfläche und Metallplatte einen Luftspalt von 0,3 mm Dicke.

2. Versuchsergebnisse.

Grundsätzlich muß darauf hingewiesen werden, daß aus dem elektrischen Verhalten einiger weniger formierter Dielektrika und aus der Messung an nur einer Oberfläche keine Gesetzmäßigkeiten erschlossen werden können. Proben, unter — soweit überhaupt erkennbar — gleichartigen äußeren kontrollierbaren Bedingungen hergestellt, zeigen gelegentlich verschiedenen Ladungssinn und Ladungsgröße. Wir haben daher auch bei der Herstellung der Proben gleichzeitig vier Proben unter gleichen Bedingungen formiert, um durch Mittelwertbildung eine Aussage über das elektrische Verhalten zu erhalten. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden an insgesamt 180 Proben gewonnen, wobei jedesmal die Ladung beider Oberflächen bestimmt wurde. Das Material bestand aus einem Gemisch von 1 Teil Carnaubawachs und 1 Teil Kolophonium.

A. Abhängigkeit der bleibenden Ladung von der Formierungsfeldstärke.

a) Formierungsfeldstärke < 8–10 kV/cm: in Fig. 4 ist die Abhängigkeit der an den beiden Oberflächen gemessenen Ladung von der Dauer der Aufbewahrung wiedergegeben. Als Ordinate ist die nach der oben beschriebenen Methode an der Oberfläche gemessene Ladung in e. st. E./cm² aufgetragen, als Abszisse die Aufbewahrungszeit in Monaten. Die Anodenschicht ist negativ, die Kathodenschicht positiv geladen. Innerhalb eines Zeitraumes von 10–20 Tagen sinkt die Ladung von hohen Werten (6–10 e. st. E./cm²) auf die Werte 3–5 e. st. E./cm², die sich dann, während einer Untersuchungsdauer von 6 Monaten als völlig konstant erweisen. Die Formierungsfeldstärke wurde in einzelnen Versuchen zwischen 100 und 10000 Volt/cm variiert;

innerhalb dieses Bereiches gehen die Ladungen sympath den Feldstärken.

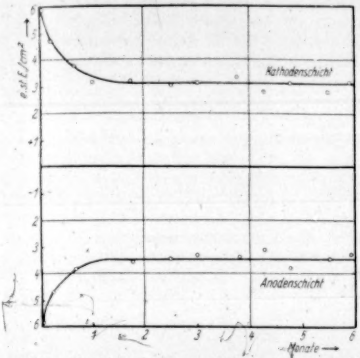


Fig. 4. Typische Ladungszeitkurve der mit Feldstärken $E < 10$ kV/cm hergestellten Dielektrika. ($E = 6$ kV/cm).

b) Formierungsfeldstärke > 8–10 kV/cm: Die mit höheren Feldstärken hergestellten Proben zeigen ein ganz anderes Verhalten (Fig. 5). In den ersten Tagen ist der Ladungssinn derselbe wie bei den mit niedrigen Feldstärken hergestellten Proben: Anodenschicht negativ, Kathodenschicht positiv. Diese Ladungen nehmen

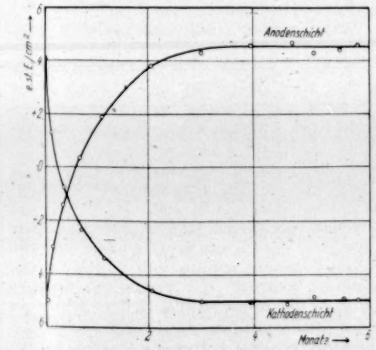


Fig. 5. Typische Ladungszeitkurve der mit Feldstärken $E > 10$ kV/cm hergestellten Dielektrika. ($E = 20$ kV/cm).

rasch ab, und nach einigen Tagen tritt Ladungsumkehr ein: Anodenschicht positiv, Kathodenschicht negativ geladen. Nach ein bis zwei Monaten scheint das formierte Dielektrikum ins Gleichgewicht gekommen zu sein, da die Ladungen konstant bleiben.

B. Einfluß des Elektrodenmaterials.

Durch das Abheben der Formierungselektroden treten infolge des Berührungseffektes Metall/Dielektrikum Oberflächenladungen auf (s. S. 513), die die Untersuchung des elektrischen Aufbaues des formierten Dielektrikums erschweren. Es wurde daher nach einem Elektrodenmaterial gesucht, das die geringsten Berührungsladungen ergibt. Die Schale *a* und die Elektrode *d* (Fig. 2) werden dazu aus dem zu untersuchenden Metall hergestellt. Das Carnaubawachs-Harzgemisch läßt man zwischen den Elektroden erstarren, ohne die Formierungsspannung einzuschalten. Es ergab sich nun, daß gerade Stanniol, das in den früheren Arbeiten als Elektrodenmaterial angewandt wurde, sehr große positive Berührungsladungen ergibt (Fig. 6). Die in den ersten Tagen auftretenden Ladungen (8–10 e. st. E./cm²) fallen auf niedrigere Werte ab (2–4 e. st. E./cm²), die dann völlig konstant bleiben, wenn die Platte in Stanniol aufbewahrt wird. Verschiedentlich wurde in den Arbeiten über vorliegendes Problem auf diesen Berührungseffekt hingewiesen; man glaubte aber, daß die Störladungen nach einigen Tagen verschwunden sind und daher bei den Messungen vernachlässigt werden können. Der Verlauf der Ladungszeitkurve (Fig. 6) zeigt aber, daß diese Ladungen genau so konstant sind, wie die Ladungen des im elektrischen Felde formierten Dielektrikums. Erst die Raumladungsmessungen (S. 517) zeigen, daß formiertes und unformiertes Dielektrikum, obgleich nach außen gleiches Ver-

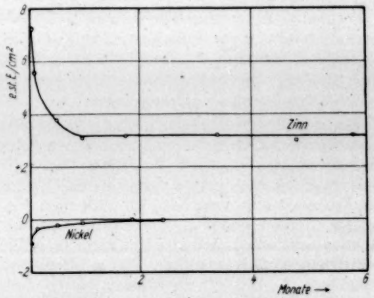


Fig. 6. Ladungszeitkurve des auf Metalloberflächen erstarrten Harz-Wachsgemisches (ohne Formierungsfeldstärke).

halten aufweisend, sich grundlegend in ihrem elektrischen Aufbau unterscheiden, da in einem Falle Raumladungen und im anderen Falle reine Oberflächenladungen vorliegen. Außer Stanniol wurden noch folgende Metalle untersucht: Platin, V_2A-Stahl, Nickel, Kupfer, Messing und Alu-

minium. Der Einfluß der genannten Metalle auf das Verhalten der Dielektrika war in allen Fällen im Prinzip der gleiche. Nickel ergab dabei eine besonders geringe Berührungsladung (−0,5 bis −1,0 e. st. E./cm²; Fig. 6). Die Elektroden *a* und *d* (Fig. 2) wurden daher bei den weiteren Untersuchungen aus diesem Werkstoff hergestellt.

Die große Haltbarkeit dieser Berührungsladungen veranlaßte uns, Isolatorstoffe auch auf andere Weise aufzuladen und diese Ladungen auf ihre Haltbarkeit zu prüfen.

a) Aufladung durch Reibung: Ungeladene Platten aus einem Gemisch von Harz und Carnaubawachs wurden durch Reiben mit einem Haarpinsel stark negativ aufgeladen und, in Stanniol eingewickelt, aufbewahrt. Während einer Untersuchungsdauer von sieben Monaten hielten sich die Ladungen der Proben (4–5 e. st. E./cm²) völlig konstant.

b) Aufladung der Isolatorplatten durch Behandeln im elektrischen Feld: Bringt man eine ungeladene Platte aus Carnaubawachs-Harzgemisch in ein elektrisches Feld (20–30 kV/cm), so zeigen die beiden Oberflächen nach Entfernung des Feldes große elektrische Ladungen (6–8 e. st. E./cm²), die nach einem anfänglichen Abfall sich sehr konstant halten (S. 517).

Zusammenfassend kann also gesagt werden: Die zeitliche Haltbarkeit der nach der Eguchischen Methode hergestellten Dielektrika geht nicht ausschließlich auf eine Feldwirkung während des Erstarrens zurück, da auch die durch früher bekannte und oft angewandte Methoden aufgeladenen Isolatoroberflächen ihre Ladungen konstant halten, wenn sie in Stanniol eingewickelt aufbewahrt werden.

3. Raumladungsmessungen.

Da aus dem Verlauf der Ladungszeitkurven keine Rückschlüsse auf den elektrischen Aufbau des während des Erstarrens formierten Dielektrikums möglich sind, wurde versucht, das Innere der Proben zu untersuchen. Die üblichen Methoden (Sondenmessung, Kerreffekt) sind aus leicht ersichtlichen Gründen im erstarrten Dielektrikum nicht anwendbar. Eine andersartige Form hat P. Jäger[1]) entwickelt: durch Zerlegen des Dielektrikums maß er die Raumladungen an im elektrischen Feld erstarrten Bienenwachs. Dieses Verfahren ist aber auf unsere erstarrten Dielektrika nicht anwendbar, da die Jägersche Zerschneidungsmethode nur bei weichem Material brauchbar ist.

Schabt man jedoch mit einem geerdeten Metallstreifen die Oberfläche des im elektrischen Feld formierten Dielektrikums ab und mißt man nach der oben beschriebenen Methode die Ladung an den neu entstehenden Oberflächen, so ergibt sich bei einer Probe, formiert mit $E < 10$ kV/cm, die in Fig. 7 dargestellte Abhängigkeit der Größe der Ladung von der Lage der Oberflächenschicht. Als Ordinate ist die an der Oberfläche gemessene Ladung in e. st. E./cm² aufgetragen; als Abszisse der Abstand der durch das Schaben neu entstehenden Oberflächen von der ursprünglichen, noch unbehandelten Kathodenschicht. Das Kurvenbild ergibt folgendes: Das 8 mm dicke formierte Dielektrikum zeigt an der Kathodenschicht eine Ladung von +3 e. st. E./cm² (Punkt a) und an der Anodenschicht eine Ladung von −3,4 e. st. E./cm² (Punkt b). Schabt man nun von der Anodenschicht eine 1 mm dicke Schicht ab (bis Punkt c), so mißt man an der neugebildeten Oberfläche die Ladung −1,2 e. st. E./cm².

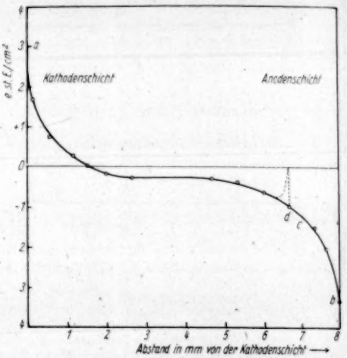


Fig. 7. Typische Raumladungskurve der mit $E < 10$ kV/cm hergestellten Dielektrika (gewonnen durch stufenweises Abschaben des Dielektrikums).

Nimmt man an, daß man bei jeder Ladungsmessung nur die Ladung der Oberfläche und der obersten Schichten mißt, so gibt die Fig. 7 zum mindesten qualitativ den Verlauf der Raumladung im Innern des formierten Dielektrikums wieder. Eine Aufladung der Oberflächen durch Reibungselektrizität tritt beim Abschaben mit geerdetem Schaber nicht ein, wie durch eingehende Kontrollmessungen (S. 519) festgestellt wurde.

Aus dem Raumladungsbild ist zu entnehmen, daß sich in der Anodenschicht eine ausgedehnte negative Raumladung ausbildet, die sich bis in den Mittelraum des Dielektrikums erstreckt. Die an der Kathodenschicht entstandene Raumladung ist kleiner und erstreckt sich in geringe

1) P. Jäger, Ann. d. Phys. (V) **21**, 481, 1934.

Tiefe. Bestimmt man die Gesamtladung der Anoden- und Kathodenschicht, indem man das Dielektrikum in der Mitte mit einem elektrisch geheizten Chromnickelband zerteilt und die Ladungen der beiden Hälften getrennt im Faradaybecher mißt, so wird die obige Raumladungsmessung bestätigt: Die Anodenhälfte ist negativ geladen, die Kathodenhälfte zeigt eine kleinere positive Ladung. Das formierte Dielektrikum muß insgesamt eine schwach negative Ladung zeigen, was durch die Messung ebenfalls bestätigt wird. Diesem Raumladungsbild eines im Hochspannungsfeld erstarrten Dielektrikums sei das Raumladungsbild eines zwischen geerdeten Stanniolelektroden erstarrten Wachs-Kolophoniumgemisches gegenübergestellt (Fig. 8).

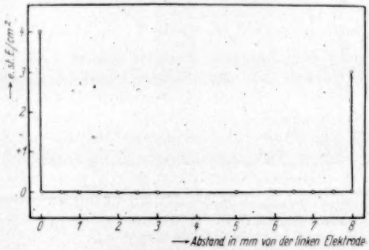


Fig. 8. Typisches Raumladungsbild eines zwischen geerdeten Stanniolelektroden erstarrten Harz-Wachsgemisches. Reine Oberflächenladungen.

Man sieht den großen Unterschied: im einen Fall haben sich Raumladungen, im anderen Fall reine Oberflächenladungen ausgebildet.

Diese Ausbildung von Raumladungen in Isolatoren ist eine oft beobachtete Erscheinung. Gemant[1]) weist diese Raumladungen im flüssigen Carnaubawachs-Harzgemisch durch Sondenmessungen nach; auch diese Messungen bestätigen die große Ausdehnung der negativen Raumladungen. Offenbar sind es die zu den Elektroden wandernden Ladungsträger des Wachsgemisches, die in den Elektrodenräumen die Raumladungen aufbauen. Beim Erstarren des Gemisches werden diese Ladungen in ihrer Lage festgehalten und erteilen somit dem formierten Dielektrikum die an den Oberflächen meßbaren permanenten Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens.

Ein ganz anderes Raumladungsbild ergeben die mit Feldstärken von mehr als 10 kV/cm formierten Dielektrika (Fig. 9, ausgezogene Kurve). Die Anodenschicht zeigt eine große positive Raumladung von geringer Ausdehnung, die bald in eine kleinere negative Raumladung übergeht und durch den Mittelraum bis zur Kathodenschicht reicht. Die oberste Kathodenschicht ist wieder sehr stark negativ geladen. Die Deutung dieser Raumladungskurve gelang uns bei der Untersuchung der Ladungsumkehr der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika (Fig. 5).

Schon auf S. 516 wurde mitgeteilt, daß es gelingt, die beiden Oberflächen einer ungeladenen Platte aus dem erstarrten Harz-Wachsgemisch permanent elektrisch zu beladen durch Behandlung im elektrischen Hochspannungsfeld. Diese Erscheinung wurde eingehend von Mikola[1]) an anderen Isolatoren untersucht und er kommt

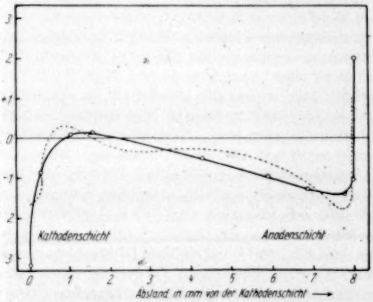


Fig. 9. Typische Raumladungskurve der bei $E > 10$ kV/cm formierten Dielektrika.
——— Experimentell festgestellte Raumladungskurve. · · · · · Durch Übereinanderlagerung der Raumladungskurven Fig. 7 und Fig. 10 erhalten.

hierbei zu einer Einteilung der Dielektrika in zwei Gruppen: Die erste Gruppe zeigt nach Entfernung des Feldes an der Anodenschicht negative und an der Kathodenschicht positive Aufladungen: Anode $-\ +$ Kathode. Die zweite Gruppe zeigt entgegengesetzten Ladungssinn: Anodenschicht positiv, Kathodenschicht negativ: Anode $+\ -$ Kathode. Da die Dielektrika, die zur ersten Gruppe gehören, eine größere elektrische Leitfähigkeit besitzen, nimmt Mikola an, daß in dieser Gruppe die Ladungen durch die im Dielektrikum vorhandenen Ionen aufgebaut werden. Mikola spricht daher von einer „inneren Polarisation". Bei der zweiten Gruppe stammen die Ladungen aus der zwischen Elektrode und Dielektrikum vorhandenen Grenzschicht oder aus den Elektroden selbst. Mikola führt dafür den Begriff einer „äußeren Polarisation" ein. Übersteigt die Formierungsfeldstärke einen gewissen Wert (Grenzfeldstärke), so tritt bei allen Dielektrika die „äußere Polarisation" ein, da in der Grenzschicht Dielektrikum/

1) A. Gemant, l. c. S. 512.

1) l. c. S. 512.

Elektrode Stoßionisation eintritt. Durch Überlagerung dieser beiden Vorgänge (innere und äußere Polarisation) erklärt Mikola die Ladungsumkehr, die bei manchen seiner Proben eintritt, nachdem sie aus dem elektrischen Feld entfernt wurden.

Bei den im Hochspannungsfeld erstarrten Dielektrika besteht bei genügenden Feldstärken die Möglichkeit sowohl der inneren als auch der äußeren „Polarisation": im flüssigen Zustand hat das Wachsgemisch erhöhte Leitfähigkeit, die wandernden Ladungsträger bauen Raumladungen vor den Elektroden auf, die beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten werden (Fig. 7). Ist das Wachsgemisch erstarrt, so ist die Leitfähigkeit wesentlich kleiner geworden und bei Feldstärken > 8–10 kV/cm tritt eine große äußere „Polarisation" ein. Innere und äußere „Polarisation" nehmen in den ersten Tagen ab (Fig. 4 und S. 516) und unter der berechtigten, experimentell begründeten Annahme verschiedener Zeitkonstanten für diese Vorgänge kann die Ladungsumkehr der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika erklärt werden. Der von uns gefundene Feldstärkenwert von 8–10 kV/cm, der die Dielektrika in die oben genannten zwei Gruppen einteilt, steht in völliger Übereinstimmung mit Mikolas Messungen an der an Spiegelglas beobachteten Ladungsumkehr bei der Grenzfeldstärke 9 kV/cm.

Diese Vorstellung über die Ladungsumkehr wird vollkommen bestätigt: Eine ungeladene Platte aus einem erstarrten Carnaubawachs-Harzgemisch wird 10 Minuten lang im elektrischen Feld hohen Potentialgefälles (25 kV/cm) behandelt und durch Abschaben die Raumladungskurve aufgenommen (Fig. 10). Wie aus der Fig. 10 ersichtlich ist, bauen die aus der Grenzschicht oder aus den Elektroden einwandernden Ladungen Raumladungen geringer Tiefenerstreckung auf.

Ist das Verhalten der bei hohen Feldstärken formierten Dielektrika tatsächlich durch das Übereinanderlagern der Raumladungen und der bei hohen Spannungen aus der Grenzschicht einwandernden Ladungen zu erklären, so muß durch Addition der Ladungskurven der Fig. 7 und 10 die Raumladungskurve der bei hohen Feldstärken formierten Proben entstehen. Fig. 9 (gestrichelte Kurve) gibt das Ergebnis dieser Addition wieder. Vergleicht man diese Kurve mit einem unter entsprechenden Bedingungen experimentell gemessenen Raumladungsbild (Fig. 9, ausgezogene Kurve), so sieht man die gute Übereinstimmung. Eine völlig quantitative Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, da, wie schon oben mitgeteilt, reproduzierbare Ladungswerte bei den einzelnen Dielektrika schwer zu erhalten sind.

Diese Übereinanderlagerung der inneren und äußeren Polarisation kann auch auf andere Weise experimentell ausgeführt werden. Vier Dielektrika werden bei 6 kV/cm nach der auf S. 514

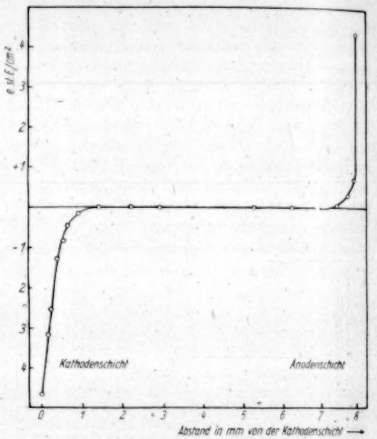


Fig. 10. Typische Raumladungskurve einer Probe, die zehn Tage nach dem Erstarren bei $E = 25$ kV/cm behandelt wurde.

beschriebenen Methode formiert und nach Entfernung der Formierungselektroden die Ladungszeitkurve in den ersten zehn Tagen aufgenommen (Fig. 11).

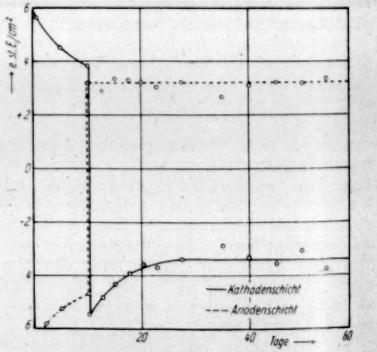


Fig. 11. Ladungsumkehr einer bei $E < 10$ kV/cm formierten Probe durch nachträgliches Behandeln im elektrischen Feld mit $E = 20$ kV/cm.

Zwei Proben werden dann abgeschabt und es ergibt sich das der Fig. 7 entsprechende Raumladungsbild. Die beiden anderen Proben

bringt man am zehnten Tage 10 Minuten lang in ein Hochspannungsfeld von 25 kV/cm Feldstärke. Die negative Anodenschicht des formierten Dielektrikums liegt dabei der Anode an, die positive Kathodenschicht der Kathode. Die eintretende äußere Polarisation bewirkt Ladungsumkehr (Fig. 11) und das ursprüngliche der Fig. 7 entsprechende Raumladungsbild ist in das Raumladungsbild der bei hohen Feldstärken formierten Proben übergegangen (entsprechend Fig. 9). Es gelingt also die Ladungsumkehr, welche bei den mit hohen Feldstärken formierten Dielektrika von selbst eintritt, bei den mit niedrigen Feldstärken formierten Dielektrika durch nachträgliche Behandlung im Hochspannungsfeld zu erzwingen.

4. Angaben zur Prüfung der Versuchsmethodik.

Zum Schluß sei noch mitgeteilt, wie unsere Methode zur Untersuchung des elektrischen Aufbaues des Innern des formierten Dielektrikums auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurde.

1. Um zu untersuchen, ob durch das Abschaben des Wachsgemisches mit geerdetem Werkzeuge Reibungselektrizität entsteht, wurden ungeladene Oberflächen abgeschabt und die neu entstehenden Oberflächen auf Ladung geprüft. In den meisten Fällen war keine Aufladung festzustellen; einzelne Proben zeigten eine maximale Aufladung von $\pm 0{,}2$ e. st. E./cm². Derartige Störladungen können aber bei den großen Ladungen des formierten Dielektrikums (3–6 e. st. E./cm²) vernachlässigt werden.

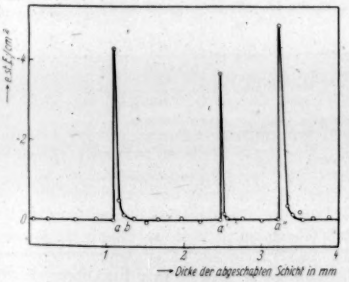


Fig. 12. Raumladungskurve einer durch Reibungselektrizität aufgeladenen Platte. Reine Oberflächenladung.

2. Um zu prüfen, ob Oberflächenladungen bei weiterem Schaben auf die neu entstehende Oberfläche mitgeschleppt werden, wurde eine ungeladene Platte aus Carnaubawachs-Harzgemisch durch Reiben mit einem Haarpinsel stark negativ aufgeladen und abgeschabt. Das Ergebnis zeigt Fig. 12. Die bis a abgeschabte Oberfläche wird durch Reiben aufgeladen; schabt man eine 0,1 mm dicke Schicht ab, so ist die Ladung verschwunden (Punkt b). Bei a' und a'' wird derselbe Vorgang wiederholt. Der Versuch ergibt also, daß ein Mitschleppen von Oberflächenladungen nicht sattfindet.

3. Man könnte gegen die Brauchbarkeit der Methode vielleicht noch einwenden, daß durch das Schaben Raumladungen vernichtet würden. Diesem Einwand steht folgende Beobachtung entgegen: Bringt man eine geladene Oberfläche eines formierten Dielektrikums in eine ionenreiche Atmosphäre (Flammengase, elektrische Entladungen unter vermindertem Druck), so lagern sich an der Oberfläche die entgegengesetzt geladenen Ionen an und neutralisieren die Ladung des Dielektrikums nach außen: Das Dielektrikum zeigt an seinen Oberflächen keine Ladungen mehr. Schabt man aber von einer derart behandelten Oberfläche eine dünne Schicht ab, entfernt man also die angelagerten Fremdionen, so ist auf der neugebildeten Oberfläche die Ladung des Dielektrikum wieder nachweisbar. In Fig. 7 ist dieser Versuch eingezeichnet. Die bis d abgeschabte Probe wird nach der oben beschriebenen Methode entladen; schabt man nun weiter, so tritt der Ladungswert auf, der durch Verlängerung der Kurve b–c–d zu erwarten ist. In der Kathodenschicht kann derselbe Versuch gemacht werden.

Wir glauben durch diese Versuche die Brauchbarkeit unserer Untersuchungsmethode erwiesen zu haben.

III. Zusammenfassung.

Permanente Ladungen, die an den Oberflächen von Harz-Wachsgemischen auftreten, welche im elektrischen Hochspannungsfeld erstarrt sind, werden in Abhängigkeit von Formierungsfeldstärke, Elektrodenmaterial und Abkühlungsbedingungen untersucht. Die zur Deutung der permanenten Ladungen bisher entwickelten Theorien erwiesen sich bei der experimentellen Prüfung als unzulänglich. Eine weitergehende Deutung vermittelte die Untersuchung des elektrischen Aufbaues des Innern der erstarrten Dielektrika durch Messungen von Raumladungen. Bei den mit $E < 10$ kV/cm formierten Dielektrika bauen die zu den Elektroden wandernden Ionen des Wachsgemisches Raumladungen in den Elektrodenräumen auf, die beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten werden. Dieser inneren „Polarisation" überlagert sich bei höheren Spannungen eine äußere „Polarisation": Aus der Grenzschicht oder den Elektroden einwandernde Ladungsträger bauen

ebenfalls Raumladungen, jedoch entgegengesetzten Ladungssinnes auf. Durch Übereinanderlagerung beider Effekte kann die Ladungsumkehr gedeutet werden, die nach einer unter hohen Feldstärken erfolgten Formierung beobachtet wird. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß permanente Ladungen von Dielektriken auch bei der Aufladung durch Reibung entstehen und monatelang konstant bleiben, wenn sie in gleicher Weise aufbewahrt werden, wie die im elektrischen Feld formierten Dielektrika.

Berlin-Dahlem, aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Mai 1936.

(Eingegangen 18. Mai 1936.)

Einige Bemerkungen über statistische Messungen.

Von W. Bothe.

1. Fraktionierung einer Meßreihe.

In der Literatur findet man nicht selten eine Schlußweise, die durch folgendes Beispiel erläutert werden möge. Man bestimmt die Häufigkeit eines zufallsmäßigen Ereignisses (z. B. Ausschläge eines Geigerschen Zählers) und findet n Ereignisse in der Zeit t. Die Zahl n ist größer als eine andere Zahl n_0, die exakt bekannt ist (Nulleffekt, Untergrund eines Spektrums oder dergleichen für dieselbe Zeit t). Die Frage ist: Mit welcher Sicherheit kann man annehmen, daß die Abweichung von n_0 nicht allein auf einer statistischen Schwankung beruht, sondern daß eine neue Ursache mitgewirkt hat, welche im Mittel statt des Wertes n_0 einen höheren Wert m erzeugt (z. B. $m = n$). Diese Sicherheit glaubt man bisweilen dadurch zu erhöhen, daß man die Meßreihe in zwei Hälften von der Dauer $t/2$ zerlegt und feststellt, daß in jeder Hälfte schon ein Überschuß über $n_0/2$ vorhanden ist. Dieser Schluß ist falsch.

Es handelt sich hier um eine „Wahrscheinlichkeit a posteriori". Durch den Satz von Bayes wird diese auf bekannte „Wahrscheinlichkeiten a priori" zurückgeführt. Es sei $p(m, n)$ die Wahrscheinlichkeit a priori, daß der Wert n erreicht wird, wenn m der fragliche Mittelwert von n ist. Diese Funktion sei bekannt (im obigen Beispiel die Poissonsche Funktion). Dann ist nach dem erwähnten Satz die Wahrscheinlichkeit a posteriori, mit welcher man allein aus dem beobachteten Wert n auf einen bestimmten Mittelwert m schließen kann,

$$P(m, n) = \frac{w(m)\, p(m, n)}{\sum_m w(m)\, p(m, n)} . \qquad (1)$$

Hierbei ist vorsichtshalber noch ein Gewichtsfaktor $w(m)$ für die a priori möglichen Mittelwerte m eingeführt, um unabhängig zu sein von den bekannten Bedenken gegen die Anwendung der Bayesschen Regel[1]).

Nach der halben Beobachtungszeit wäre nun der Mittelwert $m/2$; beobachtet sei dagegen der Wert x. Dann ist die Wahrscheinlichkeit a priori, daß sowohl der Wert x nach der halben, als auch der Wert n nach der vollen Beobachtungszeit auftreten (also $n - x$ in der zweiten Hälfte):

$$q(m, n, x) = w(m)\, p\left(\frac{m}{2}, x\right) p\left(\frac{m}{2}, n - x\right); \qquad (2)$$

$$\sum_x q(m, n, x) = w(m)\, p(m, n) .$$

Die Wahrscheinlichkeit a posteriori, mit welcher aus der Wertekombination x, n auf den Mittelwert m geschlossen werden kann, ist dann

$$Q(m, n, x) = \frac{q(m, n, x)}{\sum_m q(m, n, x)} . \qquad (3)$$

Die strittige Behauptung geht nun dahin, daß $Q(m, n, x)$ von x abhängt.

Zur Prüfung hat man für den obigen Fall die Poissonsche Formel anzuwenden:

$$p(m, n) = \frac{m^n}{n!}\, e^{-m} . \qquad (4)$$

Damit wird nach Gleichung (2)

$$q(m, n, x) = w(m)\, \frac{(m/2)^x}{x!}\, e^{-\frac{m}{2}} \cdot \frac{(m/2)^{n-x}}{(n-x)!}\, e^{-\frac{m}{2}}$$

$$= w(m)\, \frac{m^n\, e^{-m}}{2^n\, x!\, (n-x)!} .$$

Führt man dies in Gleichung (3) ein, so heben sich alle Glieder mit x heraus:

$$Q(m, n, x) = \frac{w(m)\, m^n\, e^{-m}}{\sum_m w(m)\, m^n\, e^{-m}} = P(m, n) .$$

Die letztere Gleichheit verifiziert man leicht nach Gleichung (1) und (4). Damit ist gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit eines vermuteten Mittelwertes m nicht durch Fraktionieren der Meßreihe gesteigert werden kann.

Man kann nun fragen, welche allgemeine Form die Verteilungsfunktion $p(m, n)$ haben muß, damit dieses Ergebnis zustande kommt. Das obige Beispiel lehrt die Bedingung, daß $q(m, n, x)$ sich in zwei Faktoren spalten läßt,

1) Vgl. E. Kamke, Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie. Leipzig 1932. S. 73 ff. — Auf diesen Punkt hat Kollege Max Müller mich freundlicherweise hingewiesen.

welche nur von m und n bzw. nur von x und n abhängen, also

$$\frac{\partial^2 \log q}{\partial m \partial x} = 0.$$

(der Übersichtlichkeit halber schreiben wir Differentialquotienten statt Differenzen). Nach Gleichung (2) wird dies

$$\frac{\partial^2 \log p}{\partial m \partial n}(m, x) - \frac{\partial^2 \log p}{\partial m \partial n}(m, n - x) = 0.$$

Da n willkürlich ist,

$$\frac{\partial^2 \log p}{\partial m \partial n} = \text{Funktion von } m \text{ allein.}$$

Integration ergibt

$$p(m, n) = f(m)\, g(n) [h(m)]^n. \qquad (5)$$

Sobald also die Schwankungsfunktion diesen Bau hat, ist die Unterteilung der Meßreihe zwecklos. Es zeigt sich nun, daß dies nicht nur für die Poissonsche, sondern allgemein für die natürlich vorkommenden Schwankungsfunktionen zutrifft.

Daraufhin sei z. B. noch der bekannte Urnenversuch geprüft: In einer Urne liegen schwarze und weiße Kugeln in unbekannter Zahl. Man entnimmt N mal eine Kugel und legt sie zurück. Das Ergebnis sei: n schwarze und $N - n$ weiße Kugeln. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß von den Kugeln in der Urne der Bruchteil k schwarz ist, d. h. daß $m = kN$ der Mittelwert von n ist? Hier gilt bekanntlich die Newtonsche Formel:

$$p(m, n) = \binom{N}{n} \left(\frac{m}{N}\right)^n \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{N-n}$$
$$= \left(1 - \frac{m}{N}\right)^N \cdot \binom{N}{n} \cdot \left(\frac{m}{N - m}\right)^n.$$

Diese Funktion gehorcht ebenfalls der Bedingung (5). Sie enthält die Poissonsche Formel (4) als Grenzfall[1]).

Schließlich ist von der Form (5) noch die Gaußsche Fehlerfunktion:

$$p(m, n)\, dn = \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n-m)^2}{2\lambda^2}} dn,$$

sofern der „mittlere Fehler λ" unabhängig von m ist.

Diese Überlegungen können leicht dahin verallgemeinert werden, daß die Versuchsreihe in mehr als zwei und in ungleiche Teile zerlegt wird. Das Ergebnis läßt sich daher recht allgemein so aussprechen: Alles, was aus einer statistischen Versuchsreihe über eine natürlich schwankende Größe entnommen werden kann, ist in dem Gesamtergebnis der Reihe enthalten; darüber hinausgehende Aussagen etwa durch Fraktionieren der Reihe zu gewinnen, ist nicht möglich.

Es sei jedoch nochmals besonders hervorgehoben, daß dieser Satz nur den Fall betrifft, daß die Schwankungsfunktion a priori genau bekannt ist. Ganz anders liegen die Dinge z. B. in dem Falle, daß Zweifel bestehen, ob die Schwankungen rein statistischer Natur sind, oder ob noch äußere Schwankungsursachen wirksam sind (Apparatfehler, Temperatureinfluß oder dergleichen); hier kann die Unterteilung der Reihe dazu dienen, die Schwankungen zu kontrollieren und so die Sicherheit des Gesamtergebnisses zu erhöhen.

2. Zufällige Gruppenbildung.

Wer zum erstenmal aufmerksam eine Folge zufallsmäßiger Ereignisse betrachtet, z. B. einen Registrierfilm von Zählerausschlägen, kann sich gewöhnlich des Eindrucks nicht erwehren, daß die Ereignisse zu kleinen Gruppen, meist zu zweien, „angeordnet" sind (vgl. die „Duplizität der Ereignisse: ein Unglück kommt selten allein"). Wieweit ist dieser Eindruck mit den Gesetzen des Zufalls vereinbar? Es ist selbstverständlich, daß es sich dabei nicht um eine Gesetzmäßigkeit in dem Sinne handeln kann, daß Voraussagen über das nächste Ereignis gemacht werden könnten. Aber es zeigt sich, daß eine überraschend große Wahrscheinlichkeit besteht, daß in einer statistischen Reihe nachträglich Gruppen festzustellen sind.

Es sei νt die mittlere Zahl der Ereignisse während der Zeit t. Wir greifen ein Ereignis beliebig heraus. Die Wahrscheinlichkeit, daß das nächste Ereignis im Abstand $t \ldots t + dt$ folgt, ist $\nu e^{-\nu t} dt$[1]). Eine Zweiergruppe liegt vor, wenn das übernächste sowie das vorhergehende Intervall $> t$ sind; hierfür ist die Wahrscheinlichkeit je $e^{-\nu t}$. Durch Multiplikation dieser drei Faktoren und Integration über t erhält man die totale Wahrscheinlichkeit einer Zweiergruppe:

$$p_2 = \int_0^\infty e^{-\nu t} \cdot \nu e^{-\nu t} dt \cdot e^{-\nu t} = \frac{1}{3}.$$

Da der höchstmögliche Wert dieser Wahrscheinlichkeit, der bei absichtlicher Ordnung zu Zweiergruppen eintreten würde, $^1/_2$ ist, ergibt sich, daß die Häufigkeit der zufälligen Zweiergruppen nicht weniger als $^2/_3$ der überhaupt denkbaren beträgt.

1) Vgl. z. B. Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXII, I, 203, 1933.

1) Über die Statistik der Intervalle vgl. z. B. Handb. d. Phys., a. a. O.

Das Ergebnis läßt sich unschwer verallgemeinern auf Gruppen von n Ereignissen. Wir greifen beliebig n aufeinanderfolgende Ereignisse heraus. Von den $n-1$ leeren Intervallen zwischen ihnen sei t das größte. Von einer n-Gruppe soll gesprochen werden, wenn das auf die n-Ereignisse folgende sowie das vorhergehende Intervall $\geqq t$ sind. Hierfür ist die Wahrscheinlichkeit

$$p_n = (n-1)\sum abc = (n-1)\nu\int_0^\infty e^{-3\nu t}(1-e^{-\nu t})^{n-2}dt = (n-1)\int_0^1 (1-x)^2 x^{n-2}dx = \frac{2}{n(n+1)}$$

Dies bedeutet einen Bruchteil $2/(n+1)$ der überhaupt denkbaren Häufigkeit von n-Gruppen.

Zur Prüfung dieser Überlegungen wurden auf einem Registrierfilm von 1000 Zählerausschlägen die wie oben definierten Gruppen ausgezählt. Die in der Tabelle verzeichneten Ergebnisse stimmen gut mit der Berechnung überein.

n	1000 p_n		1000 p'_n	
	beob.	theor.	beob.	theor.
2	326	333	326	333
3	158	167	99	111
4	85	100	30	37
5	67	67	9	12
6	45	48	3	4
7	35	36	—	—
10	19	18	—	—
15	7	8	—	—

Man kann natürlich eine „Gruppe" auf die verschiedenste Weise definieren. Verlangt man z. B., daß nicht nur die einzelnen Intervalle $t_1 t_2 \ldots$ der Gruppe, sondern die Gesamtlänge einer Gruppe, also der Abstand zwischen dem ersten und letzten Ereignis kleiner sein soll als die der Gruppe benachbarten beiden Intervalle, so wird die Wahrscheinlichkeit

$$p'_n = \int_0^\infty\!\!\int\cdots e^{-\nu(t_1+t_2+\cdots)}\cdot\nu^{n-1}e^{-\nu t_1}e^{-\nu t_2}\cdots dt_1 dt_2\cdots e^{-\nu(t_1+t_2+\cdots)} = \left(\frac{1}{3}\right)^{n-1}.$$

In der Tabelle sind auch diese Werte mit den Beobachtungen aus demselben Registrierfilm verglichen. Es ist verständlich, daß mit dieser schärferen Bedingung die höheren Gruppen seltener werden als nach der vorigen Definition.

Solche Gruppenstatistiken sind ein einfaches Mittel, um die statistische Reinheit einer Versuchsreihe zu prüfen.

Den Kollegen Kamke, Tübingen, und Max Müller, Heidelberg, danke ich sehr, daß sie die Freundlichkeit hatten, das Manuskript durchzusehen.

Heidelberg, Mai 1936, Institut für Physik am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung.

(Eingegangen 29. Mai 1936.)

Masse und Energie.

Von Karl Wagner.

Eins der wertvollsten Geschenke, welche die neuere Physik der Naturphilosophie zur Verfügung gestellt hat, ist die Erkenntnis, daß Masse und Energie durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit rechnungsmäßig verbunden sind. Es soll hier weder die Prioritätsfrage diskutiert noch die Frage entschieden werden, ob diese Erkenntnis einen wesentlichen Bestandteil des Gedankengebäudes der Relativitätstheorie bildet; es wird nur versucht, zu zeigen, daß Zusammenhänge bestehen, die es nicht als notwendig erscheinen lassen, die Proportionalität zwischen Masse und Energie als „relativtheoretische Beziehung" zu bezeichnen.

Aus Maxwells Theorie ergibt sich, daß die Lichtenergie einen bestimmten mechanischen Druck in der Richtung ihrer Fortpflanzung ausübt. Diesen Lichtdruck berechnet Maxwell[1]) folgendermaßen:

„Nimmt man an, daß kräftiges Sonnenlicht an einem Quadratmeter in der Sekunde 124,1 Kilogrammeter Energie entwickelt, so würden in einem Kubikmeter Sonnenstrahlen $\frac{124}{300000000}$ oder 0,00000041 Kilogrammeter Energie enthalten sein. Hiernach würde der mittlere Druck, den eine zur Fortpflanzungsrichtung der Sonnenstrahlen senkrechte Fläche pro Quadratmeter erleidet, 0,00000041 Kilogrammeter betragen. Da dieser Druck nur auf der von der Sonne beleuchteten Seite des Körpers vorhanden ist, so würde dieser scheinbar von den Sonnenstrahlen in der Richtung ihrer Fortpflanzung fortgestoßen werden . . ."

1) Lehrb. d. El. u. d. Magn., übersetzt 1883, II, Nr. 793, S. 548.

Der Lichtdruck ist hier berechnet aus Energie dividiert durch Lichtgeschwindigkeit $= E/c$.

In der Mechanik gilt für den unelastischen Stoß die Formel $P = m \cdot v$; wendet man diese auf den Lichtdruck an, so ergibt sich (da v hier $= c$ ist) $p = m \cdot c = E/c$; mithin $m = E/c^2$; d. h. die Masse ist gleich Energie dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit.

Die Gleichsetzung des Druckes aufgefangener elektromagnetischer Wellen mit dem Druck unelastischen Stoßes ist nicht ohne weiteres zulässig. Zwar tritt in beiden Fällen eine Ortsveränderung des gestoßenen Körpers ein, aber der Schluß von der Wirkung auf die Ursache ist stets unsicher und bedarf der experimentellen Bestätigung. Das Geschäft der Physik ist es ja, derartige Schlüsse, von denen sie ausgeht, durch Erfahrung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und nach Feststellung gesetzmäßiger Beziehungen den umgekehrten Schluß vom Grund zur Folge möglich zu machen.

Man darf also zunächst nur folgern: wenn der elektromagnetischen Welle in Analogie zu einem stoßenden Körper Masse zugeschrieben wird, so muß sie $= E/c^2$ sein. Da aber der erfahrungsmäßige Beweis, daß der Lichtenergie Masse zukommt, von Hasenöhrl (1904) erbracht worden ist, so kann man nachträglich, gestützt auf diesen Beweis, aus Maxwells Theorie vom Lichtdruck die Energieformel ableiten und bestätigen[1]).

Durch diese Beleuchtung des längst ins Licht der Erkenntnis gerückten Problems wird insofern eine neue Seite aufgezeigt, als jene Ableitung aus der Beschleunigung (die auf die Entwicklung des Begriffes der „Masse" aus Kraft und Beschleunigung gegründet ist) ergänzt wird durch die Bezugnahme auf die in der mechanischen Stoßformel gegebene Masse. Es besteht keine Schwierigkeit, diese Betrachtung zu verallgemeinern, da der Lichtdruck ein Verbindungsglied zwischen Elektrodynamik und Mechanik darstellt, und die verschiedenen Energieformen als einer zugehörig erkannt sind. — Da Maxwells Theorie des Lichtdrucks experimentell bestätigt worden ist, gibt der skizzierte Gedankengang die Möglichkeit, die Formel $E/c^2 = m$ im Anschluß an die Erfahrung abzuleiten, ohne den über die Relativitätstheorie führenden Weg einzuschlagen.

Frankfurt a. M.

(Eingegangen 20. Mai 1936.)

1) Der Verfasser ist Herrn Prof. Lenard zu Dank verpflichtet für die Anregung zu alsbaldiger Veröffentlichung dieses Aufsatzes; denn das Wesentliche des Gedankenganges, der vom Verfasser als Resultat allgemeiner Erwägungen gefunden wurde ($m = E/c^2$ aus der Kenntnis, daß Energie überhaupt Masse habe [Hasenöhrl] und dem bekannten unelastischen Stoßdruck abzuleiten), ist — gemäß gütiger Privatmitteilung — bereits in der Niederschrift zu Bd. IV der „Deutschen Physik" Lenards enthalten, dessen Drucklegung bevorsteht.

Eine neue Absorptionsbande in *KBr*-Kristallen.

Von Ernst Rexer.

Absorption im Ausläufer eines reinen *KBr*-Kristalles führt zu photochemischen Veränderungen — Bildung von Farbzentren. Durch besondere Eingriffe in die Kristalle, z. B. Elektroneneindiffusion, gelingt es weiter, in reinen *KBr*-Kristallen sowie in Kristallen mit gewissen Zusätzen Absorptionsbanden zu erzeugen (*U*-Bande, *K*-Bande), in denen die Lichtabsorption ebenfalls zu solchen photochemischen Veränderungen führt. Allen diesen Absorptionszentren ist gemeinsam, daß es sich dabei um irgendwelche Störstellen im Kristall handelt.

Wie wir kürzlich gefunden haben, können durch Elektroneneinwanderung auch Absorptionsbanden erzeugt werden, die nicht zu photochemischen Prozessen Veranlassung geben. Bei Verwendung reinster *KBr*-Kristalle, die einer längeren Wärmebehandlung in höherer Temperatur in Luft ausgesetzt waren, ergibt eine solche Elektroneneinwanderung eine Absorptionsbande mit einem Maximum von 302 mμ und einer Halbwertsbreite von 0,25 eV. Absorption in dieser Bande führt nicht zu photochemischer Färbung, sondern zu einer Emission von Fluoreszenzlicht mit einem Maximum um 453 mμ und einer Halbwertsbreite von 0,25 eV.

Der für die Elektronenanlagerung wesentliche Einfluß der Wärmebehandlung der Kristalle beruht nach unseren früheren Ergebnissen auf der Eindiffusion von Luftbestandteilen und ergibt Störstellen, die an einem charakteristischen Phosphoreszenzleuchten erkennbar sind. Durch Elektrolyse ohne Elektroneneinwanderung gelingt es, diese Störstellen zu beseitigen, was an einer Rückbildung des Absorptionsspektrums und des Phosphoreszenzleuchtens erkennbar wird. Werden nunmehr Elektronen eingeführt, so tritt die obenerwähnte Bande um 302 mμ nicht mehr auf. Zum ersten Male gelingt es somit, auf Fremdatomen beruhende, optisch verfolgbare Störstellen durch Elektrolyse zu beseitigen.

Über weitere elektrolytische Vorgänge ähnlicher Art hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, den 8. April 1936.

(Eingegangen 10. Juni 1936.)

ZUSCHRIFTEN.

Über Ultraschall-Oberflächenwellen.

Von H. Ludloff.

Die Frage nach der Ausbreitung elastischer ebener Wellen in unbegrenzten, isotropen oder anisotropen Medien, ist von E. Fues und dem Verfasser (für den Zweck der Deutung der Schaefer-Bergmannschen Beugungsfiguren) eingehend beantwortet worden; die Resultate werden gekennzeichnet durch Form-Frequenz-Flächen, die bei vorgegebener Frequenz zu jeder Richtung die Größe des Ausbreitungsvektors der ebenen Welle angeben und damit die Elastizitätsverhältnisse des Mediums charakterisieren.

Für manche Zwecke ist es nun sinnvoll, auch imaginäre Werte für die Komponenten des Ausbreitungsvektors zuzulassen, so daß wesentliche elastische Eigentümlichkeiten sich erst in einer vervollständigten Form-Frequenz-Fläche im höherdimensionalen Raum wiedergeben lassen. Diese erweiterte Darstellung wird notwendig, sowie Randbedingungen eine Rolle spielen. Denn fordert man z. B. Kräftefreiheit an einer Ebene (Halbraum) oder an zwei Ebenen (unbegrenzte planparallele Platte), so ist diese Forderung für einen Teil der elastischen Wellen nur durch imaginäre Komponenten des Ausbreitungsvektors senkrecht zur Grenzfläche zu erfüllen; die möglichen Schwingungsformen setzen sich also aus Raumwellen und inhomogenen (exponentiell abklingenden) Oberflächenwellen zusammen.

Und zwar sondern die Randbedingungen aus der vervollständigten Form-Frequenz-Fläche eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit von Raumwellen und eine eindimensionale Mannigfaltigkeit von Oberflächenwellen aus, die sich beide in entsprechender Weise auf der Grenzfläche bemerkbar machen müssen.

Bei anisotropen Körpern tritt eine Mischung beider Wellentypen auf.

Diese Verschiedenheit in der Mannigfaltigkeit der beiden auftretenden Wellentypen läßt sich dadurch charakterisieren, daß die Zahl der möglichen Raumwellen auf die Nullstellen eines trigonometrischen, die Zahl der möglichen Oberflächenwellen aber auf die Nullstellen eines hyperbolischen Sinus angegeben werden.

Von Interesse ist es ferner, daß die Oberflächenwellen eine wesentlich größere Intensität besitzen müssen wie die Raumwellen; wenn man im statistischen Mittel eine Gleichverteilung der Energie auf alle angeregten Wellen annimmt (ähnlich wie bei der Theorie der spezifischen Wärme), müssen sich die zweidimensionalen Wellen natürlich intensiver ausbilden als die dreidimensionalen.

Diese Ergebnisse finden eine ausgezeichnete Bestätigung und Anwendung durch die Versuche von Schaefer und Bergmann, die in bekannter Weise Ultraschallschwingungen in Festkörpern durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersuchten. Während im durchgehenden Licht nur die elastischen Raumwellen zu den Interferenzfiguren beitragen, muß man erwarten, daß in dem an der Oberfläche reflektierten Licht die elastischen Oberflächenwellen wahrnehmbar werden. Aus der Berücksichtigung der Grundgleichungen der Interferenzoptik (Laue, Bragg) folgt, daß im reflektierten Licht die den Oberflächenwellen zugehörige Kurve, die die Randbedingung aus der Form-Frequenz-Fläche ausschneidet, in ähnlicher Vergrößerung als Interferenzfigur erscheint; hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich die Ausschwingung der Oberflächenwellen immer als im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche ergibt, während die Elongation der Raumwellen im allgemeinen in der Oberfläche liegt.

Außerdem ist nach dem oben Gesagten die Intensität der Oberflächenwellen wesentlich größer, so daß auch aus diesem Grund sich die zweidimensionale Mannigfaltigkeit der Raumwellen nicht im Interferenzdiagramm wiederfindet.

Die Entstehung der Interferenzkurven im reflektierten Licht zeigt insofern einen wesentlichen Unterschied gegenüber der im durchgehenden Licht, als bei ersteren die in Frage kommenden Wellen durch eine elastische Bedingung; die Oberflächenbedingung, ausgesondert werden, bei letzteren aber die Auswahl aus der Form-Frequenz-Fläche durch eine optische Bedingung, die Braggsche Bedingung, erfolgt.

Die Interferenzfiguren in Reflexion wurden berechnet für den isotropen Körper und für das trigonale System. Für den isotropen Körper ergibt sich ein Kreis, dessen Radius wenig größer ist als der Radius des Kreises der räumlichen Transversalwellen; der Radius ist eine Funktion beider Elastizitätskonstanten. Überträgt man die Überlegungen vom Halbraum auf dünne Platten, so müssen sich infolge der Dispersion der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zwei Kreise ergeben, aus denen man die beiden Elastizitätskonstanten einzeln ablesen kann. Für das trigonale System bei Bestrahlung in Richtung der x-Achse ergibt die Theorie eine ellipsenähnliche Kurve, die ähnlich und ähnlich gelegen ist wie die Ellipse der räumlichen Transversalwellen.

Beide Resultate der Theorie wurden soeben an versilberten Glas- und Quarzquadern durch Aufnahmen im reflektierten Licht von Schaefer und Bergmann[1]) bestätigt. Es ist evident, daß hiermit die Schaefer-Bergmannsche Methode durch ihre Anwendbarkeit auf undurchsichtige Körper allgemein geeignet wird zur Präzisionsbestimmung der Elastizitätskonstanten von Festkörpern.

1) Sitzungsberichte der Berliner Akademie; 1. Experimenteller Teil: C. Schaefer u. L. Bergmann. 2. Theoretischer Teil: H. Ludloff. Im Erscheinen.

Breslau, Seminar für theoretische Physik, den 16. Juni 1936.

(Eingegangen 24. Juni 1936.)

BESPRECHUNGEN.

Otto Brühlmann, Physik am Tor der Metaphysik. 137 Seiten. München 1935. Ernst Reinhardt. RM 3.80.

Es ist schwer, diesem Buch gerecht zu werden. Es ist aus einem ehrlichen Gefühl der Verantwortung der Wissenschaft gegenüber dem Leben geschrieben. Der Verfasser erkennt und bekämpft die Oberflächlichkeit des Denkens, zu der viele Physiker durch den formalen Charakter ihrer Wissenschaft verführt werden. Aber ihm selbst fehlt die wichtigste Voraussetzung zum selbständigen Tieferdringen: die Fähigkeit, wissenschaftliche Ergebnisse als solche anzuerkennen. So lehnt er die Relativitätstheorie ab, weil sie seinen metaphysischen Anforderungen an die Physik nicht entspricht. In seiner Metaphysik spielen die Begriffe „Licht" und „Kraft" eine wichtige Rolle; es bleibt aber oft unklar, ob damit die geläufigen physikalischen Objekte gemeint sind oder geistige und seelische Gegebenheiten, für die Licht und Kraft der Physik nur als Symbole dienen können. Der Physiker hat keine andere Möglichkeit, als die Ablehnung solcher Ausführungen, auch wenn er die weltanschauliche Not versteht, aus der sie stammen; um die Spannung zwischen den wissenschaftlichen Tatsachen und dem metaphysischen Bedürfnis fruchtbar zu machen, ist es notwendig, sie zunächst einmal anzunehmen und auszuhalten.

C. F. v. Weizsäcker.

G. Eberhardt, A. Kohlschütter und H. Ludendorff, Handbuch der Astrophysik, Band VII, Ergänzungsband. Gr.-8°. X und 755 S. Mit 110 Abb. Berlin 1936. Julius Springer. RM 126.—, geb. RM 129.—.

Die Herausgabe der sechs Bände des Handbuches der Astrophysik hat sich über die Jahre 1928–1933 erstreckt. Dadurch ist das ganze Werk in bezug auf die neuere Literatur etwas inhomogen. Um diesen Übelstand zu beseitigen, hat der Verlag einen Ergänzungsband als Band VII herausgebracht. In diesem sind durch Nachträge von verschiedenen Autoren, soweit möglich von den alten, die neuen Forschungsergebnisse bis Ende 1934 vollständig, teilweise bis 1935 berücksichtigt worden.

Band I. Grundlagen der Astrophysik, 1. Teil. Zu dem Beitrag von Runge und Meißner „Spektroskopie" bringt letzterer neuere Untersuchungen zur Theorie der Interferenzspektroskope und einen Nachtrag über die Wellenlängensysteme. Zu Bernheimers „Apparate und Methoden zur Messung der Gesamtstrahlung der Himmelskörper" bringt der gleiche Verfasser einen Nachtrag über selektive Strahlenmessung im Infrarot, photoelektrisch und photographisch, neue Aktinometer und Pyrheliometer, Bolometer und Spektralbolometer für die Sonne, Verwendung von Thermoelementen zur Messung der ultravioletten Sonnenstrahlen und zur Messung der Gesamtstrahlung der Planeten und der Fixsterne.

Band II. Grundlagen der Astrophysik, 2. Teil. Das Kapitel „Theoretische Photometrie" erweitert der gleiche Verfasser, Schoenberg, durch einen ausführlichen Nachtrag über neuere Arbeiten, betreffend die Beleuchtung von Planeten und Planetentrabanten, die Beleuchtung staubförmiger Massen und die Theorie der Diffusion und Absorption des Lichtes in Gasen. Die Spektralphotometrie von Brill wird durch einen Aufsatz von Brück ergänzt. Es sind hier im wesentlichen die verschiedenen Methoden zur Festlegung der Schwärzungskurven photographischer Platten ausführlich behandelt. H. v. Klüber bringt einen kurzen Nachtrag zu Bottlingers „Kolorimetrie", Rosenberg erweitert seinen früheren Beitrag „Lichtelektrische Photometrie" um einen weiteren Abschnitt, in dem die Sperrschichtzelle besonders berücksichtigt wird. Die photographische Photometrie erfährt eine Erweiterung durch den gleichen Verfasser Eberhard. Man findet dort die beiden neuen Photometer, das Zeißsche mit Thermozelle und das lichtelektrische von Siedentopf. Des weiteren findet sich dort eine interessante Untersuchung über Schichtdickenfehler photographischer Platten. Schließlich behandelt Hassenstein in einem Nachtrag zu seinem früheren Beitrag die neueren Instrumente und Methoden der visuellen Photometrie.

Band III. Grundlagen der Astrophysik, 3. Teil. In diesem für den Physiker interessantesten Band sind Ergänzungen zu dem Milneschen Artikel „Thermodynamics of the Stars" aus der Feder von B. Strömgren und vom gleichen Verfasser zu Pannekoeks „Ionisation in den Atmosphären der Himmelskörper". Rosseland erweitert seinen Beitrag „The Principles of Quantum Theory" um einige Abschnitte, während Grotrian, Laporte und Wurm ihre Aufsätze „Gesetzmäßigkeiten in Serienspektren" (im wesentlichen nach der experimentellen Seite) „Theorie der Multiplettspektren" und „Bandenspektra" durch größere Nachträge vervollständigen.

Band IV. Das Sonnensystem. Bernheimers Nachtrag zu seinem früheren Beitrag „Strahlung und Temperatur der Sonne" ist gleichzeitig als Ergänzung seines Nachtrages zum Band I (s. oben) zu betrachten. Einige überflüssige Wiederholungen hätten sich dabei allerdings vermeiden lassen. Im übrigen sind hier die Autoren die gleichen wie früher, was im Interesse der Gleichförmigkeit der Darstellung immer wünschenswert erscheint. Die Nachträge seien kurz aufgezählt: Abetti, „Solar Physics", Mitchel, „Eclipses of the Sun", Graff, „Die physikalische Beschaffenheit des Planetensystems", Kopff, „Kometen und Meteore".

Band V. Das Sternsystem, 1. Teil. Zu der Arbeit von H. Curtis „Classifications and Description of Stellar Spectra" bringt Becker einen ausführlichen Nachtrag und erweitert gleichzeitig seinen Beitrag „Zur Statistik der Spektraltypen" um einige kurze Abschnitte. Ebenfalls von Becker ist die Erweiterung des Brillschen Artikels „Die Temperaturen der Fixsterne". Die weiteren Kapitel: Lundmark, „Luminosities, Colours, Diameters, Densities, Masses of the Stars", Shapley, „Stellar Clusters", Heber D. Curtis, „The nebulae" und Lindblad, „Die Milchstraße" sind von den alten Verfassern um ein beträchtliches erweitert worden.

Band VI. Das Sternsystem, 2. Teil. Dieser Band ist im wesentlichen der Behandlung einzelner charakteristischer Typen vorbehalten, den Veränderlichen, Novae und Doppelsternen. Entsprechend den zahlreichen neueren Arbeiten auf diesen Gebieten haben sämtliche Kapitel eine recht beträchtliche Erweiterung erfahren.

Mit dem VII. Bande des Handbuches der Astrophysik liegt nunmehr ein Standardwerk vor, in dem alles Wesentliche aus dem Gesamtgebiet der Astronomie in leicht zugänglicher Form zusammengetragen ist. Als begrüßenswerte Einrichtung ist dem Ergänzungsband ein Sachverzeichnis des ganzen Werkes angehängt, das seine Benutzung als Nachschlagewerk sehr erleichtert.

W. Schaub.

B. Eck, Einführung in die technische Strömungslehre. I. Band: Theoretische Grundlagen. 8°. VI u. 134 S. Mit 155 Abb. Berlin 1935. Julius Springer. Brosch. RM 6.60, geb. RM 7.80.

Das Buch soll in zwei Bänden eine Einführung in die technische Strömungslehre darstellen. Der vorliegende erste Band enthält die Grundlagen der Strömungsphysik, während der zweite Band den Versuchsmöglichkeiten und besonders den Anwendungen in der Fluglehre gewidmet sein soll. Das Buch soll den Physiklehrer der höheren Schule mit den Grundlagen der Strömungslehre vertraut machen; es soll dem Studierenden beim Studium und dem praktischen Ingenieur bei den Anwendungen helfen. Vielleicht sind diese Ziele etwas zu weit gesteckt; doch ist die Darstellung im ganzen glücklich gelungen; die zahlreichen praktischen Einzelhinweise machen das Buch wertvoll.

Leider enthält das so gute und empfehlenswerte Buch einige Unstimmigkeiten, unter denen sein Wert etwas leidet. Die verschieden gewählte, in der Bezeichnung aber nicht unterschiedene Definition der Reynoldsschen (nicht Reynoldschen) Zahl und des Widerstandsbeiwertes (teilweise Rohrhalbmesser, teilweise Rohrdurchmesser) muß die an sich schon vorhandene Verwirrung auf diesem Gebiete nur noch erhöhen. So ist z. B. — abgesehen von einem Rechenfehler im Laminargesetz, das richtig $\lambda = \frac{64}{R}$ $\left(\text{statt } \frac{16}{R}\right)$ heißen muß — auf S. 58 das turbulente Gesetz des Kreisrohres (Blasiussches Gesetz und Schiller-Hermannsches Gesetz, das irrtümlich Nikuradse zugeschrieben wird) auf den Rohrdurchmesser, das Boussinesqsche Gesetz für quadratischen Querschnitt auf den hydraulischen Halbmesser bezogen. In Tabelle II (S. 64) ist R auf den Halbmesser bezogen; die Anlaufformel S. 68 muß nach den gewählten Dimensionen $x/d = 0{,}065\,R$ (statt $0{,}13\,R$) heißen. Übrigens vermißt man hier die Schillersche Anlauftheorie, die neben Aussagen über die Länge der Anlaufstrecke noch das Widerstandsgesetz der Anlaufstrecke liefert.

Die Darstellung der Widerstandskörper könnte noch durch die genauere Behandlung der Laminargesetze ergänzt werden (die Stokessche Formel steht nur in einer Anmerkung), die gerade in neuerer Zeit für Zähigkeitsmessungen und Aufbereitungsfragen erhöhtem technischen Interesse begegnen. Die „einfachen Überlegungen" über die Eigenschaften des Tragflügels auf S. 96 können meines Erachtens dem Anfänger falsche Vorstellungen erwecken. In Abb. 140 ist der Drehsinn der Wirbel unrichtig angegeben.

Wenn bei einer Neuauflage solche Unstimmigkeiten beseitigt sind, dann kann man dem Buche, das sich durch den Grundgedanken seiner Darstellung viele Freunde erwerben wird, eine weite Verbreitung wünschen. Das beigegebene Bildmaterial und dessen Wiedergabe sind sehr gut, wie auch die Ausstattung des ganzen Buches nichts zu wünschen übrig läßt.

Die einzelnen Abschnitte sind: Hydrostatik, Bewegungslehre (Grundlagen), Einfluß der Reibung bei durchströmten Körpern, Einfluß der Reibung bei umströmten Körpern, Tragflügel (die Zusammendrängung auf 14 Seiten genügt im Hinblick auf die Vorbereitung in den vorhergehenden Kapiteln und auf die zu erwartende ausführliche Darstellung im zweiten Band), Hilfsmittel zur Verringerung des Widerstandes, hydraulisches Messen.

A. Naumann.

Ludwig Föppl und Heinz Neuber, Festigkeitslehre mittels Spannungsoptik. 8°. 115 S. Mit 80 Abb. München 1935. R. Oldenbourg. Kart. RM 6.60.

Die starke Zunahme der Verwendung spannungsoptischer Verfahren hat es als einen deutlichen Mangel fühlen lassen, daß es noch keine zusammenfassende deutsche Darstellung in Buchform gibt. Diese Lücke auszufüllen haben die Verfasser unternommen.

Im ersten Abschnitt werden die Grundlagen der optischen Spannungsuntersuchungen behandelt: mathematische Voraussetzungen, Versuchseinrichtungen, Beispiel.

Der zweite Abschnitt beschreibt nach einer Darstellung der älteren Auswertungsverfahren von Coker-Filon in der Hauptsache ein neues von Neuber entwickeltes Verfahren. Dieses gestattet, die Kurven konstanter Summe der Hauptspannungen und damit die Spannungssumme in jedem Punkte zu gewinnen. Da die Hauptspannungsdifferenz und die Hauptspannungsrichtung gegen eine feste Richtung aus dem spannungsoptischen Versuch bekannt sind, kennt man damit den gesamten Spannungszustand. Zur Auswertung gehören graphische Verfahren, die im Anschluß an die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens dargestellt werden. An einer Reihe von Beispielen wird das Verfahren dann noch erläutert.

Ein dritter Abschnitt behandelt einige Sonderfragen, wobei ein Kapitel über den Einfluß der Poissonschen Konstanten auf die Übertragung von Modellversuch auf Großausführung und ein weiteres über Analogie gewisser Spannungszustände mit hydrodynamischen Vorgängen bisher unveröffentlichte Originalarbeiten der Verfasser sind. Schließlich bespricht ein letzter Abschnitt „Anwendung der Spannungsoptik in der Festigkeitslehre" eine Reihe von im Mechanisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführten Arbeiten.

Die Darstellung ist klar. Dem Buche kann man eine weite Verbreitung wünschen; es wird sicher allen, die mit Spannungsoptik zu tun haben, sehr wertvoll sein.

A. Naumann.

H. Frei, Elektroakustische Untersuchungen in Hallräumen. 8°. V u. 99 S. Mit 48 Abb. Leipzig u. Wien 1936. F. Deuticke. RM 4.—.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

I. Theorie des raumakustischen Interferenzfeldes.
II. Experimentelle Untersuchungen in Hallräumen.
   A. Meßmethoden und Apparate.
   B. Wirkungsweise kassettierter Wände.

III. Aurale Untersuchungen in Hallräumen.
A. Physiologische Betrachtungen.
B. Bemerkungen zur Hörsamkeit.

Bei der Behandlung von bau- und raumakustischen Fragen spielen Untersuchungen in Hallräumen eine wesentliche Rolle. Hallräume bilden einmal als Räume mit definierten Absorptionsverhältnissen ein Bezugssystem für Absorptionskoeffizientenbestimmungen von Bau- und Schalldämpfstoffen, dann sind sie als akustisch in vieler Hinsicht besonders ungünstige Räume zum Studium der Maßnahmen, die zur Verbesserung der Raumakustik nötig sind, von großer Bedeutung.

Für die Erfassung der raumakustischen Eigenschaften sind der Schalldruckverlauf und die Nachhallzeit in Abhängigkeit von der Frequenz die wichtigsten Hilfsmittel. Eine große Schwierigkeit bildet beim Messen dieser Größen das Auftreten von stehenden Schallwellen, so daß beim Beschallen mit den für die Messung des Frequenzganges nötigen reinen Tönen der Schalldruck räumlich unregelmäßig zwischen Null und einem Maximalwert schwankt. Dadurch werden eindeutige Schalldruck- und Nachhallmessungen unmöglich gemacht.

In der vorliegenden Arbeit wird nun zunächst theoretisch untersucht, unter welchen Bedingungen (Abstand der Schallquelle vom Schallempfänger, Absorptionskoeffizient des Raumes) stehende Wellen zu erwarten sind, dann wird gezeigt, daß die zum Vermeiden von stehenden Wellen bisher angewandten Mittel keine voll befriedigenden Ergebnisse liefern können.

Die heute vielfach angewandte Möglichkeit der Verbesserung der Akustik in stark hallenden Räumen durch Kassettieren der Wände wird an mehreren Beispielen untersucht. Dabei wird auch eine der Toeplerschen Schlierenmethode ähnliche Methode für Modellversuche angegeben, die zwar nur qualitativ Aufschlüsse zu geben gestattet, aber z. B. gerade die diffuse Zerstreuung der Schallwellenfront an den Kassetten sehr gut zeigt. Hieraus lassen sich dann Schlüsse auf die Wirksamkeit der verschiedenen Kassettenformen ziehen.

Die im letzten Abschnitt gemachten Bemerkungen über aurale Untersuchungen in Hallräumen runden die Arbeit gut ab: Sie zeigen, wie die Ergebnisse der rein physikalischen Messungen zu bewerten sind, damit sie ein Maß für die menschliche Empfindung sind und damit wirklich praktischen Wert haben. H. Ramm.

Glasstone-Hickling, Electrolytic Oxydation and Reduction. 8°. IX u. 420 S. Mit 31 Abb. London 1935. Chapman & Hall. Gebunden sh. 25/— net.

Die bekannten Autoren fassen das auf dem Gebiete elektrolytischer Oxydation und Reduktion, sowohl im Bereich der anorganischen als auch der organischen Verbindungen Geleistete erstmals in einem Werk zusammen. Die gewiß nicht leichte Aufgabe, aus der kaum mehr übersehbaren, einschlägigen wissenschaftlichen und Patentliteratur das für die Entwicklung und die Fortschritte dieser Sondergebiete Wesentliche auszusondern, kann als voll gelungen bezeichnet werden. Bei äußerster Enthaltung von Einzelheiten wird hinsichtlich der obwaltenden Gesetzmäßigkeiten das Typische der behandelten elektrolytischen Prozesse überall klar herausgestellt. In den ersten drei Kapiteln (Reversible Elektrodenpotentiale; Polarisation und Überspannung; Diffusionserscheinungen bei der Elektrolyse) sind die allgemeinen Grundlagen zusammengestellt. In sehr glücklicher und bündiger Form werden hierbei die im einzelnen vorliegenden theoretischen Vorschläge charakterisiert bzw. gegeneinander abgewogen (Überspannung). In den folgenden speziellen Abschnitten werden zunächst die reversiblen anorganischen Oxydationen und Reduktionen (IV), weiterhin die irreversiblen organischen und anorganischen Reduktionen behandelt (V und VI). Zwei weitere Kapitel sind der Polymerisation der Anionen (VII) und der Oxydation der Fettsäuren und deren Salzen (VIII) gewidmet. Es folgen die irreversiblen organischen und die irreversiblen anorganischen Oxydationen. Ein Abschnitt über die anodischen Substitutionsreaktionen beschließt das Werk. Die Literaturzusammenfassung (am Schluß der Abschnitte) ist sorgfältig und vollständig; Druck und Ausstattung von der für die bekannte Sammlung vorzüglichen Art.

Insgesamt bietet das Buch infolge der klaren Anlage, der präzisen und flüssigen Darstellung eine treffliche Gesamtübersicht und dürfte darüber hinaus dem Wissenschaftler wie dem in der Technik Stehenden wertvolle Anregung über die bedeutenden, auf diesem Gebiet noch gegebenen Möglichkeiten verschaffen. L. Wolf.

Grete Hermann, Die naturphilosophischen Grundlagen der Quantenmechanik. 84 S. Berlin 1935. Verlag „Öffentliches Leben". Preis 2.50.

Die vorliegende Abhandlung ist wohl die erste Schrift von philosophischer Seite, die zur Verarbeitung der erkenntnistheoretischen Konsequenzen der Quantenmechanik einen positiven und unanfechtbaren Beitrag liefert. Sie erreicht dieses Ziel, indem sie ein Einzelproblem bis auf den Grund verfolgt. Die Quantenmechanik behauptet die Unmöglichkeit einer Voraussage gewisser Ereignisse. Andererseits ist es wegen der Unabgeschlossenheit der Erfahrung stets zulässig, nach den Ursachen eines beobachteten Vorgangs zu suchen, wenn man sie noch nicht kennt. Überschreitet demnach die Quantenmechanik, wenn sie die Unmöglichkeit einer im Prinzip alle Ereignisse determinierenden kausalen Naturbeschreibung behauptet, nicht ihre Kompetenzen? Die Verfasserin gibt die zunächst paradox klingende, aber genau zutreffende Antwort: die Auffindung wahrer, noch unbekannter Ursachen ist deshalb unmöglich, weil die Quantenmechanik die Ursachen eines beobachteten Ereignisses bereits jeweils vollständig angeben kann. Die Unmöglichkeit gewisser Voraussagen beruht nicht darauf, daß irgendwo eine Kausalkette, die wir verfolgen, sich als durchbrochen erwiese, sondern darauf, daß die verschiedenen Kausalketten nicht in ein einheitliches, alle Seiten des Vorgangs erfassendes Bild eingeordnet werden können, daß es vielmehr der Willkür unserer Beobachtung überlassen bleibt, welche der verschiedenen „virtuellen Kausalketten" realisiert wird. Eigentlich ist es also nicht ein Versagen des Kausalgesetzes, sondern der Objektivierbarkeit der Naturvorgänge, woran der Determinismus scheitert. Der Durchführung dieses Gedankens in einer Analyse der Quantenmechanik sind die ersten beiden Kapitel der Arbeit gewidmet.

Es ist klar, daß ein derartiges Ergebnis für vieldiskutierte Fragen wie die nach der Apriorität des Kausalgesetzes die größte Bedeutung hat.

Einige allgemeinere Folgerungen in dieser Richtung deutet das dritte Kapitel an. Auch der Inhalt dieses Kapitels ist durch die Sauberkeit der Gedankenführung einleuchtend und anregend. Immerhin wird der Physiker zögern, seine Ergebnisse so stark, wie es hier geschieht, dem Gedankenschema einer bestimmten philosophischen Schule (Kant – Fries – Nelson) unterzuordnen. Jedoch wird ein abschließendes Urteil über die philosophische Bedeutung der Quantenmechanik auch nicht das Ziel dieser Arbeit gewesen sein; und eine fruchtbare Diskussion über diesen Gegenstand konnte jedenfalls kaum klarer und sachlicher eröffnet werden als durch sie.

C. F. v. Weizsäcker.

P. Jordan, Physikalisches Denken in der neuen Zeit. 8°. 60 S. Hamburg 1935. Hanseatische Verlagsanstalt. Kart. RM. 2.—.

Der Inhalt ist in vier Kapitel geteilt, davon sind die beiden ersten als selbständige Aufsätze in der Zeitschrift „Deutsches Volkstum" erschienen.

In dem ersten Kapitel: „Wandlungen des physikalischen Denkens" werden die Unterschiede der Vorgänge im Mikrokosmos zu den makroskopischen Vorgängen dargetan. Es wird gezeigt, wie die Begriffe der Komplementarität oder der atomaren Unschärfe in Widerspruch zu den alten mechanistischen Auffassungen stehen.

Das zweite Kapitel: „Die biologischen Perspektiven der neuen Physik" kann als biologische Parallele zum ersten Kapitel bezeichnet werden. Nach einem Überblick über die Auffassungen der mechanistischen Ära in der Biologie wird das Eindringen der neuen „physikalischen Denkweise" eingehend erörtert.

Die Ergebnisse der neuen naturwissenschaftlichen Forschung, insbesondere das Versagen des Kausalgesetzes in seiner älteren Fassung, lassen eine Revision der philosophischen Grundlagen des naturwissenschaftlichen Denkens als notwendig erscheinen. Dies wird in dem dritten Kapitel: „Der physikalische Positivismus" dargestellt. Durch die Darstellungsart der beiden ersten Kapitel wird man von vornherein auf den neuen Positivismus geführt. Nur die prinzipiell beobachtbaren Vorgänge gehören in das Gebiet der Naturwissenschaften, und nur auf solche Vorgänge sich beziehende Fragestellungen sind demnach physikalisch sinnvoll. Die Naturwissenschaft muß also, durch die Notwendigkeit gezwungen, auf die Erklärung der Naturvorgänge verzichten und sich auf deren Beschreibung einschränken.

Das vierte und letzte Kapitel befaßt sich mit „dem Wert der Wissenschaft", wobei allerdings in den meisten Punkten eine Einschränkung auf die mathematischen Wissenschaften gemacht wird. Dieser Wert liegt in der Erkenntnis als solcher; die Aufstellung eines Nützlichkeitsprinzips in engerem Sinne als maßgebend für die Bewertung der Wissenschaft wäre schon aus praktischen Nützlichkeitsgründen verfehlt. Ebensowenig wie solche Gesichtspunkte als Triebfeder für den großen Forscher in seiner Forschung dienen können. Aber die Technik hängt von der Wissenschaft ab, und gerade in unserer Zeit ist das technische Können für das Sein oder Nichtsein eines Volkes geradezu entscheidend. Im Gegensatz zu anderen, in jüngster Zeit aufgekommenen Auffassungen stellt der Verfasser die Objektivität und nicht die Bewahrung der nationalen Eigenart als Ideal für die mathematisch-physikalische Forschung auf. Denn maßgebend seien letzten Endes die Ergebnisse; der Weg, auf dem diese erzielt wurden, sei schließlich etwas Nebensächliches.

Das Büchlein empfiehlt sich für einen jeden, der für die neue Auffassung im naturwissenschaftlichen Denken Interesse hat, für jene Auffassung, die lediglich die erkennbaren Tatsachen als Grundlagen der Naturphilosophie anerkennt.

B. O. Grönblom.

Erich Schneider, Entwicklungsgeschichte der naturwissenschaftlichen Weltanschauung. 2. Aufl. 8°. 348 S. 100 Abb. im Text und auf 4 Tafeln. Leipzig 1935. Justus Dörner Verlag. Geb. RM 6.40.

Naturwissenschaftler, die sich in Mußestunden über die Geschichte der eigenen und der benachbarten Disziplinen in einer belehrenden und unterhaltenden Darstellung unterrichten wollen, werden dieses Buch mit Interesse lesen. Es führt von der griechischen Naturphilosophie über die wesentlichen Entwicklungsstadien der klassischen Physik und Chemie zur modernen Atomphysik und einem Abriß der Vererbungslehre. Der Fülle des Inhalts entsprechend sind von jedem der einzelnen Wissenschaftsgebiete nur einige Grundgedanken aufgenommen, jedoch so, daß der Eindruck einer zusammenhängenden und einheitlichen Entwicklung gewahrt bleibt. — Die im Vorwort ausgesprochene Hoffnung, das Buch möge „dazu beitragen, die Kluft zwischen den Naturwissenschaften und den Geisteswissenschaften zu überbrücken", wird sich freilich kaum erfüllen. Denn seine philosophische Haltung entspricht durchweg dem Schlußabsatz: „Den letzten Dingen gegenüber befinden sich eben alle Menschen in einer Schicksalsgemeinschaft, und ihre Meinungen sind im Grunde genommen gar nicht so sehr voneinander verschieden, sondern die Philosophie hat sich bloß darin gefallen, gerade das Trennende zu betonen und sich der Gegensätze mit besonderer Liebe anzunehmen. Demgegenüber wagen wir zu behaupten, daß der Kampf der Weltanschauungen oft nur ein Kampf um den Gebrauch gewisser Worte ist." Es ist wahr, daß dieser Standpunkt unter Naturwissenschaftlern manche Anhänger hat; aber man wird jedenfalls bei nichtnaturwissenschaftlichen Lesern nur Verständnis erwarten dürfen, wenn man klar sagt, daß es sich dabei um eine mit dem Tatsachengehalt der Naturwissenschaft in keiner sachlichen Verbindung stehende Privatmeinung handelt.

C. F. v. Weizsäcker.

Nachrichten.

Habilitiert: An der Universität Jena der Assistent an der Reichsanstalt für Erdbebenforschung Dr. Hans Martin für Physik.

Ernannt: Der Dozent für anorganische und analytische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin Regierungsrat Dr. Leschewski zum a. o. Professor ebenda.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Philosophisch-theologischen Hochschule in Passau Dr. Josef Brunner.

Gestorben: Der Professor der Chemie am California Institute of Technology in Pasadena Dr. Arthur A. Noyes, der Professor der Chemie an der Notre Dame Universität in South Bend (Indiana) Rev. Julius A. Nieuwland.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. II. Vj. 1936: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.